COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions réticulables de poudre de polyoléfines fonctionnalisées utilisables dans le procédé slush molding ou en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un insert et plus particulièrement des compositions à base de polyéthylène fonctionnalisé.

10

15

On utilise des poudres de PVC ou de polyoléfines pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud (appelé ci-après procédé slush molding). Le slush molding est utilisé pour la fabrication de peaux pour planches de bord, panneaux de portes et consoles dans le domaine automobile. La poudre est mise en contact du moule chaud par exemple par la technique de l'écoulement libre, par fusion la poudre forme une peau. Ces peaux ont un toucher très doux et n'ont pas de contraintes résiduelles ce qui permet d'éviter pendant le vieillissement de la peau le risque d'apparition de craquelures provoquées par des contraintes résiduelles se relaxant.

20

[Le problème technique]

25 re e: c: L'

30

Les planches de bord automobiles sont très souvent en polyuréthane et recouvertes d'une peau en PVC obtenue par le procédé slush molding. Le PVC est de moins en moins utilisable à cause du risque de pollution causé par sa combustion. Il est donc nécessaire de mettre au point des peaux en polyoléfine. L'art antérieur a déjà décrit des peaux en polypropylène mais ces peaux ne résistent pas suffisamment aux températures élevées qu'on peut trouver dans les automobiles en plein soleil et vitres fermées, cette résistance se mesure par le fluage à chaud.

10

15

20

25

30

[L'art antérieur]

Le brevet FR 2 721 319 décrit des compositions de poudres pour slush molding à base de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène (EPR). Les peaux obtenues n'ont pas une bonne tenue au fluage.

[Brève description de l'invention]

On a maintenant trouvé des compositions de poudres de polyoléfines utilisables en slush molding, en thermoformage de feuilles ou en injection sur un insert et qui sont réticulables ainsi on obtient une bonne tenue au fluage et une résistance à l'abrasion. La présente invention est donc une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

- une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy,
- un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
- la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 μm.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbée sur une zéolite.

Dans le procédé de slush molding la composition de l'invention se transforme en peau au contact du moule. La réticulation a lieu à une température plus élevée que la température de fusion de (A) lorsqu'elle est faite pendant que la peau est dans le moule comme par exemple dans les trois modes de réalisation cités ci dessus. La réticulation a lieu à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A) lorsque cette

WO 01/19911 PCT/FR00/02441

3

réticulation est déclenchée ultérieurement par un processus de diffusion d'humidité à travers la peau comme par exemple dans le deuxième et troisième mode de réalisation si on choisit de laisser l'humidité chasser l'amine de la zéolite après la formation de la peau.

5

10

15

20

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du premier mode de réalisation les copolymères (A) peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylènecyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (meth)acrylique.

S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-docène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1-meicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1-moctacocène, et le 1-triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,

15

20

25

30

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.
 - les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- le polyéthylène peut comprendre plusieurs des comonomères 10 précédents.

Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 20 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
 - le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, héxène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

10

15

20

25

30

- les élastomères EPR (éthylène propylène rubber)
- les élastomères EPDM (éthylène propylène diène)
- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 20 et 100 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 80 et 120°C.

Le copolymère (A) est disponible dans le commerce il est produit par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars, il est vendu sous forme de granulés. On peut le mettre en poudre par microgranulation par exemple en utilisant la technique de la coupe sous eau de la société GALA (Virginie, USA) ou par broyage cryogenique.

S'agissant de (B), les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, ils peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en ellesmêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

WO 01/19911 PCT/FR00/02441

6

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

5

10

15

20

25

30

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et

- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le copolymère s'obtient à partir du greffage d'un polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (A) sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (A) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (A).

Le produit (B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé. Avantageusement il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, de préférence 5 à 40 % et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 5 et 100 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg), la température de fusion est comprise entre 60 et 110°C. Ce copolymère peut être obtenu par polymérisation radicalaire des monomères. La mise en poudre s'effectue comme pour (A).

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la composition comprenait plusieurs polymères (A) et/ou plusieurs polymères (B). (Ceci s'applique à tous les modes de réalisation).

S'agissant des proportions de (A) et (B) avantageusement elles sont telles qu'il y ait 0,1 à 1,5 (de préférence 0,2 à 0,6) fonction anhydride par fonction époxyde. Il est avantageux d'utiliser un catalyseur c'est-à-dire un

WO 01/19911 PCT/FR00/02441

7

produit capable d'accélérer la réaction entre les fonctions anhydride et les fonctions époxyde. Ce catalyseur agit dès la fusion de (A) et (B) qui doivent être proches. La proportion de catalyseur est déterminée facilement par l'homme de l'art, ces réactions entre des fonctions anhydrides et époxydes étant connues en elles mêmes. Avantageusement la réticulation est effectuée par chauffage du moule à une température plus élevée que la température de fusion de (A).

Parmi les composés capables d'accélérer la réaction entre la fonction epoxy présente dans (B) et la fonction anhydride présente dans (A) on peut citer notamment :

des amines tertiaires telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-limidazole, la tétraméthyléthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-l,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18 carbones et connues sous l'appellation de diméthylsuifamine,

- des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine
- des alkyldithiocarbamates de zinc

5

25

30

- des acides tels que des polymères comme le Lucalen (terpolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique)
- sels de Magnésium tels que des mélanges de 65 % de sel de stéarate et 35 % de sel de palmitate.

S'agissant du deuxième mode de réalisation de l'invention le polyéthylène fonctionnalisé (A) a déjà été décrit dans le premier mode. (B) est une polyamine adsorbée sur une zéolite, sous l'effet d'une élévation de température la polyamine est desorbée et vient reticuler (A). Il suffit de choisir un couple polyamine-zéolite tel que la desorption ait lieu au moins à la température de fusion de (A). La desorption est aussi provoquée par l'eau ou l'humidité c'est pourquoi il est recommandé d'ajouter à la zéolite chargée de polyamine une autre zéolite capable d'adsorber l'humidité pour éviter la réticulation pendant le stockage. Cette technique de réticulation d'un polymère contenant des groupes anhydride d'acide carboxylique par des zéolites libérant des polyamines sous l'effet de la température ou de l'humidité a été décrite

10

15

dans le brevet US 5792816 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

A titre d'exemple de polyamine on peut citer : l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, les isomères des amines précédentes, la 1,2-diaminocyclohexane, la 1,4diaminocyclohexane. la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, tetraéthylènepentamine, la N-aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, la triaminopropyltrialkoxysilane. la piperazine, l'aminoethylpiperazine, la diaminoethylpiperazine, la xylylènediamine, l'isophoronediamine, la 3,3'dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane, la 1,4-diaminobenzanilide. Une partie de la polyamine peut être remplacée par des polyols ou des aminoalcools tels que par exemple : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butanediol, le neopentylglycol, le cyclohexane-dimethanol, l'hydroquinone-bis-hydroxyl-ether, la triethanolamine, la methyldiethanolamine, la tripropanolamine. la N,N-di(2-hydroxyethyl)-aniline, l'ethanolamine, la diethanolamine, la propanolamine, la dipropanolamine et la N-hydroxyethyl-aniline. Quant aux zéolites on utilise avantageusement celles ayant des diamètres de pores entre 0,3 et 1,5 nm et de préférence une zéolite choisie parmi les quatres suivantes (on indique le diamètre de pores) :

20

25

- 0,38 nm désignée sous le type 4A,
- 0,44 nm désignée sous le type 5A,
- 0,8 nm désignée sous le type 10X,
- 0,84 nm désignée sous le type 13X.

Toutes ces zéolites sont disponibles dans une granulométrie de l'ordre de 20 à 50 µm. La zéolite peut en plus de la polyamine être chargée avec un catalyseur de la réaction de l'anhydride et de l'amine. On donne ci-dessous différents exemples de températures de désorption :

10

15

20

Zéolite	Amine	Température de
		desorption °C
4A	Ethylenediamine	175 +/- 5
4A	Ethanolamine	175 +/- 5
13X	Ethylènediamine	130 +/- 5
13X	Ethanolamine	125 +/- 5
13X	Diéthylènetriamine	125 +/- 5
13X	Piperazine	120 +/- 5

Une fois la peau formée la réticulation peut être effectuée par chauffage au delà de la température de fusion de (A) ou ultérieurement, la peau étant sortie du moule, par diffusion de l'humidité ambiante à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A).

S'agissant du troisième mode de réalisation de l'invention il est du même genre que le deuxième mode mais on remplace le copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique par un copolymère de l'éthylène et d' un époxyde, un tel copolymère a déjà été décrit comme polymère (B) dans le premier mode il suffit seulement qu'il ait un MFI d'au moins 20.

La réaction de greffage est mise en oeuvre dans une extrudeuse mono ou double vis alimentée par des polyoléfines dans une trémie d'alimentation, par exemple sous forme de granulés ; dans une première zone de l'extrudeuse, on procède à la fusion des polyoléfines par chauffage et dans une seconde zone, on introduit les réactifs au sein de la masse fondue des polyoléfines.

Les initiateurs radicalaires peuvent être choisis parmi les peroxydes, peracides, peresters, peracétals. On les utilise en général à raison de 0,01 % à 0,5 % en masse par rapport aux polyoléfines à greffer.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi des agents anti-mottants tels que la silice Aérosil R972, des agents fluidifiants tels que l'éthylène-bistéaramide, des agents démoulants tels que du stéarate de calcium

WO 01/19911

5

10

15

20

25

PCT/FR00/02441

10

ou du stéarate de magnésium et autres ingrédients tels que des résines tackifiantes telles que la résine Régalite R1115.

Elles peuvent aussi comprendre des stabilisants de procédé (= processing stabilizers) tels queque Irgafos 168, DDPP, P-EPQ, TNPP, TPP, PS 800, PS 802, antioxydants tels que Irganox 1010, 245, 259, 565, 1035, 1076, 1098, 1135, 1141, 1330, 1425, 3052, 3114, 5057, M1024, des mélanges des antioxydants et stabilisants de procédé tels que Irganox B225, des anti UV tels que la gamme de Tinuvin et Chimassorb de CIBA.

Elles peuvent aussi comprendre des charges et des pigments de coloration tel que noir de carbone et le TiO₂.

Elles peuvent aussi comprendre des agents désodorisants tels que le charbon actif : par exemple 3S, CXV (CECA), acide undécylénique, undécylénate d'éthyle, undécylénate de calcium, undécylénate de zinc, de la cyclodextrine, des zéolites tels que Flavith et des parfums.

La peau ayant été formée par fusion du mélange de poudres (A)+(B) sur le moule chaud on élimine l'excès de poudre non fondue, puis on peut poursuivre ou declencher la réticulation en la plaçant dans un four à une température comprise entre 200 et 350° C pendant un temps compris entre 10 s et 10mn. La peau est ensuite séparée du moule après refroidissement. On peut aussi dans les deuxième et troisième mode de realisation retirer la peau du moule puis reticuler à l'humidité.

Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des peaux ayant un toucher très doux, une dureté inférieure à 90 shore A sans usage de plastifiants liquides et ne présentant pas de fluage à chaud. Avantageusement ces peaux ont les caracteristiques suivantes :

- l'épaisseur est comprise entre 0,6 et 1,1 mm
- la résistance à la rupture (RR) est d'au moins 5 MPa
- l'allongement à la rupture (AR) est d'au moins 300%
- le vieillissement après 500 h à 100°C exprimé par la variation
 d'allongement est d'au plus 40 %
 - le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation d'allongement à la rupture est d'au plus 50 %

- le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation de la contrainte à la rupture est d'au plus 10 %
- l'allongement après fluage à 140°C sous une charge de 0,5 bar est au plus de 30%
- Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C): aucun dépôt (mesure de la migration de phtalates).
 - Rayure par abrasion et résistance à l'usure par abrasion après 30 min conforme avec les normes.
 - Brillance conforme avec les normes.
- Tenue chaleur (22 h à 100°C) : conforme avec les normes.

[Exemples]

20

Sauf indication contraire les compositions des produits (% d'acrylate etc..) et les compositions des poudres de l'invention sont en poids.

On a utilisé les produits suivants :

LOTADER® 8900 copolymère éthylène/ acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 7,8 % de GMA et MFI 6

LOTADER® 6600 copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 27,5 % d'acrylate et 2,9 % de MAH et MFI 40

LOTADER® 7500 copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 20,0 % d'acrylate et 3,0 % de MAH et MFI 70

LOTADER® AX 8999 copolymère éthylène/ acrylate de butyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 1 % de GMA et MFI 70

25 XX 1275 catalyseur, dimethylsuifamine (DMS) sous forme de mélange maitre à 3 % dans un copolymère éthylène/acrylate de butyle/MAH à 32 % d'acrylate et 3 % de MAH et MFI 7

LUCALEN A3110M copolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique à 8 % d'acrylate et 4 % d'acide acrylique et MFI 6-8 (190° 2.16 kg)

30 **IRGANOX B 225 1** : 1 Irganox 1010/Irgafos 168

RESINE tackifiante REGALITE R1125

MM noir de carbone

10

15

20

30

STEARATE DE MAGNESIUM : mélanges de 65 % de sel de stéarate et 25 % de sel de palmitate

AEROSIL R972 (Degussa)

CHARBON ACTIF 3S et CXV (CECA).

Les différents constituants ci-dessus ont été reduits en poudre de granulométrie 200 µm par broyage cryogénique.

Les différentes compositions de l'invention ont été preparées par mélange des constituants dans un mélangeur à poudre. On a realisé des peaux par la technique de slush molding. Le moule a été porté à une température de 250°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite à nouveau le moule dans le four à 250°C pendant 3 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule. Les compositions et les propriétés sont rassemblées sur le tableau 1 suivant.

Exemples 5 et 6

L'exemple 5 est une peau noire et l'exemple 6 est une peau grise. Ces exemples possèdent de meilleures performances que les exemples 1 et 4 en terme d'abrasion, propriétés mécaniques, toxicité (pas de diméthylsulfamine), une meilleure tenue au vieillissement thermique (antioxydants) et moins d'odeur (charbon actif).

La fabrication de la poudre se décompose en différentes étapes. Cette fabrication est identique pour toutes les formules.

25 1. Compoundage de la formulation sur base Lotader 8900 (=A) et Lotader 7500 (=B) (exemple 5).

Les formules A suivantes ont été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une température de 160°C et les formules B ont été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une température de 180°C.

Exemple 5 (noir)	Formule A	Formule B
	(en partie)	(en partie)
Lotader 8900	96,0	-
Lotader 7500	-	68
Résine Régalite R1125	2,0	2,0
Irgafos 168	0,4	0,4
Irganox 1010	1,0	1,0
MM noir de carbone	1,0	1,0
Lucalen M 3110	_	28,0
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0

2. Dry blend des granulés des 2 composants dans les proportions définies

Les granulés A et B ont été mélangés en dry blend suivant le rapport massique A / B = 1.575.

5 <u>3. Fabrication de la poudre par broyage cryogénique et additivation</u>

Les formules ont ensuite été broyées cryogéniquement en poudre de granulométrie 200 µm, puis additivées au mélangeur rapide par 2 % de stéarate de magnésium et 0.6 % de silice AEROSIL.

4. Slush molding

Le moule a été traité à 100°C avec un agent de démoulage et cuit à 120°C pendant 20 min. (Chem-Trend S.A. Mono Coat MC-708A) et a été porté à une température de 250-300°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite à nouveau le moule dans le four à 250-300°C pendant 1-5 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule.

Les compositions et propriétés de formules d'exemples 5 et 6 sont les suivantes :

Compound	Exemple 5 (noir)	Exemple 6 (gris)
	(en partie)	(en partie)
Lotader 8900	55,7	54,6
Lotader 7500	26,3	26,3
Lucalen M 3110	10,8	10,1
Irganox 1010	1	-
Irgafos 168	0,4	-
Irganox B225	-	1
Résine Régalite R1125	2	2
TiO2		2,9
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0
MM noir de carbone	1	0,3
Addition par dry blend		
Stéarate de magnésium	2	2
Aérosil R 972	0,6	0,6
<u>Propriétés</u>		
Contrainte à la rupture (MPa)	>6	>6
Allongement à la rupture (%)	>300	>300
Fluage 0.5 b (mn) 140°C	>30	>30
Variation d'allongement à la rupture après	<50	<50
vieillissement (250 h à 120°C) (%)		
Variation de la contrainte à la rupture	<10	<10
après vieillissement (250 h à 120°C) (%)		
Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C)	Aucun dépôt	aucun dépôt

TABLEAU 1

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
Lotader 8900	34.8		34.8	24.4	28.4	17.4
Lotader 6600	63.2	18.8	63.2	49.9	51.6	41
Lotader AX 8999		79.2		23.7		39.6
XX 1275	2	2	2	2		
Pertes en g test TABER	0.0075/0.018				0.0196	
Pertes moyennes en g test TABER	4.6					
Ecart type des pertes	4.0					
Tenue au fluage à 120°C sans charge			Tient 30 min Tient 30 min	Tient 30 min		Tient 30 min
avec 3 min en post lissage à 250°C						

REVENDICATIONS

1 composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

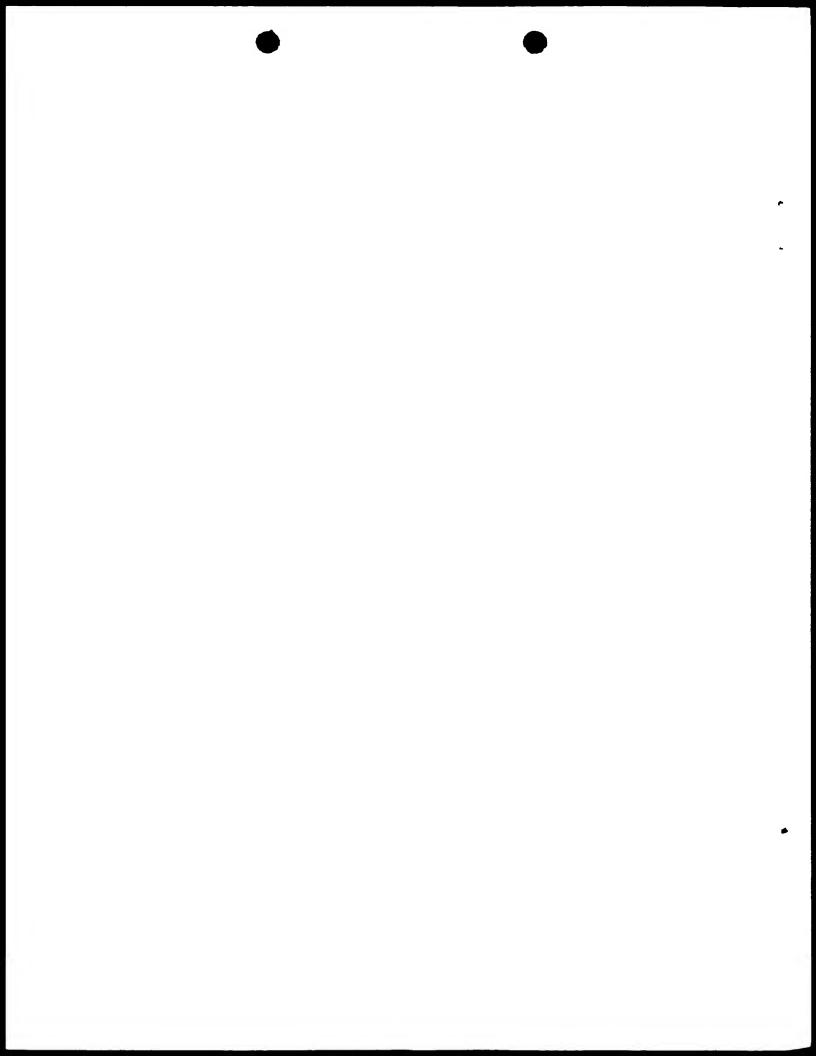
5 une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy;

un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),

la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 μm.

- 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.
- Composition selon la revendication 2 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères éthylène (méth)acrylate d'alkyle anhydride maléique, ces copolymères comprenant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.
- 4 Composition selon la revendication 2 ou 3 dans laquelle le produit
 (B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate
 d'alkyle/époxyde insaturé qui peut contenir jusqu'à 40% en poids de
 (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.
- 5 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.
- 6 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

7 Procédé de fabrication d'un objet moulé par slush molding comprenant la fusion d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, puis la réticulation de celle-ci.



A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C08L23/08 C08L51/06				
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC			
B. FIELDS	SEARCHED				
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification COSL	symbols)			
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that such	h documents are included	in the fields searched		
	ala base consulted during the international search (name of data base ternal, WPI Data, PAJ	and, where practical, sea	rch terms used)		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category ~	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	ant passages	Relevant to claim No		
Х	US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET A 16 September 1986 (1986-09-16) abstract; claims 1-18	L)	1-4,7		
	column 1, line 46 column 3, line 39 -column 4, line column 4, line 65 column 5, line 38 - line 45 column 6, line 31,66 column 7, line 2,26	24			
А	US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 9 January 1996 (1996-01-09) column 1, line 10,15,20 column 2, line 4,15,49,56 column 3, line 27 column 4, line 12,33 abstract; claims 1,4,6 example 6		5,6		
Furti	ner documents are listed in the continuation of box C	χ Patent family men	nbers are listed in annex.		
 Special categories of cited documents. *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or pnority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered in evention cannot be considered in evention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combination being obvious to a person skilled in the art *B* document member of the same patent family 					
	December 2000	18/12/200	nternational search report		
Name and r	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NI. – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Authorized officer Renamans	K		

...ormation on patent family members

Intern

al Application No

PCT/FR 00/02441

Patent document cited in search repo		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4612349	A	16-09-1986	FR AU AU BR CA DE DK EP ES GR JP JP US	2554112 A 44542 T 571596 B 3473384 A 8405472 A 1238137 A 3478933 D 513684 A 0141733 A 537152 D 8603922 A 80668 A 1703191 C 3069365 B 60112815 A 4657781 A	03-05-1985 15-07-1989 21-04-1988 02-05-1985 03-09-1985 14-06-1988 17-08-1989 29-04-1985 15-05-1985 01-01-1986 16-05-1986 20-02-1985 14-10-1992 31-10-1991 19-06-1985 14-04-1987
US 5483001	A	09-01-1996	FR AT AU BR CN DE DK EP ES WO GR JP MX NO NZ PT ZA	2629465 A 68806 T 620859 B 3295489 A 8907231 A 1036590 A,B 68900355 D 218490 A 0342067 A 2026732 T 8909243 A 3003133 T 3503542 T 171236 B 904130 A 228527 A 90146 A,B 8902323 A	06-10-1989 15-11-1991 27-02-1992 16-10-1989 05-03-1991 25-10-1989 28-11-1991 12-09-1990 15-11-1989 01-05-1992 05-10-1989 17-02-1993 08-08-1991 13-10-1993 21-09-1990 26-07-1990 10-11-1989 29-11-1989



Dema nternationale No PCT/FR 00/02441

CIB 7	CO8L23/08 CO8L51/06		
Selon la cla	assification internationale des brevets (CIB) ou a la tois selon la classifi	ication_nationale et la CIB	
B. DOMAII	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documenta CIB 7	ation minimale consultee (systeme de classification suivi des symboles COSL	de classement)	
Documenta	ation consultee autre que la documentation minimale dans la mesure oi	u ces documents relevent des domaines s	ur lesquels a porte la recherche
Base de do	nnees electronique consultee au cours de la recherche internationale	(nom de la base de données, et si realisat	ole, termes de recherche utilises)
EPO-In	iternal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie °	Identification des documents cites, avec, le cas echeant, l'indication	des passages pertinents	no. des revendications visees
X	US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET 16 septembre 1986 (1986-09-16) abrégé; revendications 1-18 colonne 1, ligne 46 colonne 3, ligne 39 -colonne 4, ligne 65 colonne 5, ligne 38 - ligne 45 colonne 6, ligne 31,66 colonne 7, ligne 2,26		1-4,7
A	US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 9 janvier 1996 (1996-01-09) colonne 1, ligne 10,15,20 colonne 2, ligne 4,15,49,56 colonne 3, ligne 27 colonne 4, ligne 12,33 abrégé; revendications 1,4,6 exemple 6		5,6
Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de bre	evets sont indiques en annexe
"A" docume consid "E" docume	ent définissant l'état géneral de la technique, non dère comme particulièrement pertinent ent anteneur, mais publie à la date de dépôt international	T* document utterieur publie apres la date date de priorite et n'appartenenant pa technique pertinent, mais cite pour coi ou la theorie constituant la base de l'ir X* document particulierement pertinent; l'ii	is a l'efat de la mprendre le principe nvention
"L" docume priorite autre c "O" docume une ex "P" docume	ent pouvant jeter un doute sur une revendication de e ou cite pour determiner la date de publication d'une citation ou pour une raison speciale (telle qu'indiquee) ent se referant a une divulgation orale, a un usage, a kposition ou tous autres moyens ent publie avant la date de depôt international, mais	étre considéree comme nouveille ou ci inventive par rapport au document cor y° document particulièrement pertinent: l'i ne peut être consideree comme implic lorsque le document est associe à un documents de même nature, cette cor pour une personne du metier	omme impliquant une activité nsidere isolement nven tion revendiquee quant une activité inventive ou plusieurs autres mbinaison etant evidente
		8º document qui fait partie de la même far	
	elle la recherche internationale a ete effectivement achevee décembre 2000	Date d'expedition du present rapport d	e recherche internationale
Nom et adre	esse postale de l'administration chargee de la recherche internationale	Fonctionnaire autorise	
	Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmans, K	

1

Renseignements relatifs au...iembres de familles de brevets

Demar nternationale No PCT/FR 00/02441

Document brevet ci u rapport de recherc		Date de publication		embre(s) de la ille de brevet(s)	Date de publication
US 4612349	A	16-09-1986	FR	2554112 A	03-05-1985
	, ,		AT	44542 T	15-07-1989
			AU	571596 B	21-04-1988
			AU	3473384 A	02-05-1985
			BR	8405472 A	03-09-1985
			CA	1238137 A	14-06-1988
			DE	3478933 D	17-08-1989
			DK	513684 A	29-04-1985
			EP	0141733 A	15-05-1985
			ES	537152 D	01-01-1986
			ES	8603922 A	16-05-1986
			GR	80668 A	20-02-1985
			JP	1703191 C	14-10-1992
			JP	3069365 B	31-10-1991
			JP	60112815 A	19-06-1985
			US	4657781 A	14-04-1987
US 5483001	Α	09-01-1996	FR	2629465 A	06-10-1989
			AT	68806 T	15-11-1991
			AU	620859 B	27-02-1992
			AU	3295489 A	16-10-1989
			BR	8907231 A	05-03-1991
			CN	1036590 A,B	25-10-1989
			DE	68900355 D	28 -1 1-1991
			DK	218490 A	12-09-1990
			EP	0342067 A	15-11-1989
			ES	2026732 T	01-05-1992
			WO	8909243 A	05-10-1989
			GR	3003133 T	17-02-1993
			JP	3503542 T	08-08-1991
			MX	171236 B	13-10-1993
			NO	904130 A	21-09-1990
			NZ	228527 A	26-07-1990
			PT	90146 A,B	10-11-1989
			ZA	8902323 A	29-11-1989

COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions réticulables de poudre de polyoléfines fonctionnalisées utilisables dans le procédé slush molding ou en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un insert et plus particulièrement des compositions à base de polyéthylène fonctionnalisé.

10

15

On utilise des poudres de PVC ou de polyoléfines pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud (appelé ci-après procédé slush molding). Le slush molding est utilisé pour la fabrication de peaux pour planches de bord, panneaux de portes et consoles dans le domaine automobile. La poudre est mise en contact du moule chaud par exemple par la technique de l'écoulement libre, par fusion la poudre forme une peau. Ces peaux ont un toucher très doux et n'ont pas de contraintes résiduelles ce qui permet d'éviter pendant le vieillissement de la peau le risque d'apparition de craquelures provoquées par des contraintes résiduelles se relaxant.

20

[Le problème technique]

25

30

Les planches de bord automobiles sont très souvent en polyuréthane et recouvertes d'une peau en PVC obtenue par le procédé slush molding. Le PVC est de moins en moins utilisable à cause du risque de pollution causé par sa combustion. Il est donc nécessaire de mettre au point des peaux en polyoléfine. L'art antérieur a déjà décrit des peaux en polypropylène mais ces peaux ne résistent pas suffisamment aux températures élevées qu'on peut trouver dans les automobiles en plein soleil et vitres fermées, cette résistance se mesure par le fluage à chaud.

10

15

20

25

30

[L'art antérieur]

Le brevet FR 2 721 319 décrit des compositions de poudres pour slush molding à base de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène (EPR). Les peaux obtenues n'ont pas une bonne tenue au fluage.

[Brève description de l'invention]

On a maintenant trouvé des compositions de poudres de polyoléfines utilisables en slush molding, en thermoformage de feuilles ou en injection sur un insert et qui sont réticulables ainsi on obtient une bonne tenue au fluage et une résistance à l'abrasion. La présente invention est donc une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

- une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy,
- un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
- la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbée sur une zéolite.

Dans le procédé de slush molding la composition de l'invention se transforme en peau au contact du moule. La réticulation a lieu à une température plus élevée que la température de fusion de (A) lorsqu'elle est faite pendant que la peau est dans le moule comme par exemple dans les trois modes de réalisation cités ci dessus. La réticulation a lieu à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A) lorsque cette

réticulation est déclenchée ultérieurement par un processus de diffusion d'humidité à travers la peau comme par exemple dans le deuxième et troisième mode de réalisation si on choisit de laisser l'humidité chasser l'amine de la zéolite après la formation de la peau.

5

10

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du premier mode de réalisation les copolymères (A) peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylènecyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (meth)acrylique.

20

15

S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone ; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-décène, le 1-doccène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1-meicocène, le 1-doccène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1-moctacocène, et le 1-triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,

15

20

25

30

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.
 - les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- le polyéthylène peut comprendre plusieurs des comonomères 10 précédents.

Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 20 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, héxène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs cycles de deux composés habituellement sont métallocènes cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

15

20

25

30

- les élastomères EPR (éthylène propylène rubber)
- les élastomères EPDM (éthylène propylène diène)
- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir 5 jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 20 et 100 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 80 et 120°C.

Le copolymère (A) est disponible dans le commerce il est produit par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars, il est vendu sous forme de granulés. On peut le mettre en poudre par microgranulation par exemple en utilisant la technique de la coupe sous eau de la société GALA (Virginie, USA) ou par broyage cryogenique.

S'agissant de (B), les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, ils peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en ellesmêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

10

15

20

25

30

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et

- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le copolymère s'obtient à partir du greffage d'un polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (A) sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (A) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (A).

Le produit (B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé. Avantageusement il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, de préférence 5 à 40 % et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 5 et 100 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg), la température de fusion est comprise entre 60 et 110°C. Ce copolymère peut être obtenu par polymérisation radicalaire des monomères. La mise en poudre s'effectue comme pour (A).

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la composition comprenait plusieurs polymères (A) et/ou plusieurs polymères (B). (Ceci s'applique à tous les modes de réalisation).

S'agissant des proportions de (A) et (B) avantageusement elles sont telles qu'il y ait 0,1 à 1,5 (de préférence 0,2 à 0,6) fonction anhydride par fonction époxyde. Il est avantageux d'utiliser un catalyseur c'est-à-dire un

25

30

produit capable d'accélérer la réaction entre les fonctions anhydride et les fonctions époxyde. Ce catalyseur agit dès la fusion de (A) et (B) qui doivent être proches. La proportion de catalyseur est déterminée facilement par l'homme de l'art, ces réactions entre des fonctions anhydrides et époxydes étant connues en elles mêmes. Avantageusement la réticulation est effectuée par chauffage du moule à une température plus élevée que la température de fusion de (A).

Parmi les composés capables d'accélérer la réaction entre la fonction epoxy présente dans (B) et la fonction anhydride présente dans (A) on peut citer notamment :

- des amines tertiaires telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-limidazole, la tétraméthyléthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-l,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18 carbones et connues sous l'appellation de diméthylsuifamine,
 - des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine
 - des alkyldithiocarbamates de zinc
 - des acides tels que des polymères comme le Lucalen (terpolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique)
- sels de Magnésium tels que des mélanges de 65 % de sel de stéarate et 35 % de sel de palmitate.

S'agissant du deuxième mode de réalisation de l'invention le polyéthylène fonctionnalisé (A) a déjà été décrit dans le premier mode. (B) est une polyamine adsorbée sur une zéolite, sous l'effet d'une élévation de température la polyamine est desorbée et vient reticuler (A). Il suffit de choisir un couple polyamine-zéolite tel que la desorption ait lieu au moins à la température de fusion de (A). La desorption est aussi provoquée par l'eau ou l'humidité c'est pourquoi il est recommandé d'ajouter à la zéolite chargée de polyamine une autre zéolite capable d'adsorber l'humidité pour éviter la réticulation pendant le stockage. Cette technique de réticulation d'un polymère contenant des groupes anhydride d'acide carboxylique par des zéolites libérant des polyamines sous l'effet de la température ou de l'humidité a été décrite

10

15

dans le brevet US 5792816 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

A titre d'exemple de polyamine on peut citer : l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, les isomères des amines précédentes, la 1,2-diaminocyclohexane, la 1,4diaminocyclohexane, la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, la tetraéthylènepentamine. la N-aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, la triaminopropyltrialkoxysilane, la piperazine, l'aminoethylpiperazine, la diaminoethylpiperazine, la xylylènediamine, l'isophoronediamine, la 3,3'dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane, la 1,4-diaminobenzanilide. Une partie de la polyamine peut être remplacée par des polyols ou des aminoalcools tels que par exemple : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butanediol, le neopentylglycol, le cyclohexane-dimethanol, l'hydroquinone-bis-hydroxyl-ether, la triethanolamine, la methyldiethanolamine, la tripropanolamine, N,N-di(2-hydroxyethyl)-aniline, la l'ethanolamine, la diethanolamine, la propanolamine, la dipropanolamine et la N-hydroxyethyl-aniline. Quant aux zéolites on utilise avantageusement celles ayant des diamètres de pores entre 0,3 et 1,5 nm et de préférence une zéolite choisie parmi les quatres suivantes (on indique le diamètre de pores) :

20

25

- 0,38 nm désignée sous le type 4A,
- 0,44 nm désignée sous le type 5A,
- 0,8 nm désignée sous le type 10X,
- 0,84 nm désignée sous le type 13X.

Toutes ces zéolites sont disponibles dans une granulométrie de l'ordre de 20 à 50 µm. La zéolite peut en plus de la polyamine être chargée avec un catalyseur de la réaction de l'anhydride et de l'amine. On donne ci-dessous différents exemples de températures de désorption :

10

15

20

Zéolite	Amine	Température de
		desorption °C
4A	Ethylenediamine	175 +/- 5
4A	Ethanolamine	175 +/- 5
13X	Ethylènediamine	130 +/- 5
13X	Ethanolamine	125 +/- 5
13X	Diéthylènetriamine	125 +/- 5
13X	Piperazine	120 +/- 5

Une fois la peau formée la réticulation peut être effectuée par chauffage au delà de la température de fusion de (A) ou ultérieurement, la peau étant sortie du moule, par diffusion de l'humidité ambiante à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A).

S'agissant du troisième mode de réalisation de l'invention il est du même genre que le deuxième mode mais on remplace le copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique par un copolymère de l'éthylène et d' un époxyde, un tel copolymère a déjà été décrit comme polymère (B) dans le premier mode il suffit seulement qu'il ait un MFI d'au moins 20.

La réaction de greffage est mise en oeuvre dans une extrudeuse mono ou double vis alimentée par des polyoléfines dans une trémie d'alimentation, par exemple sous forme de granulés ; dans une première zone de l'extrudeuse, on procède à la fusion des polyoléfines par chauffage et dans une seconde zone, on introduit les réactifs au sein de la masse fondue des polyoléfines.

Les initiateurs radicalaires peuvent être choisis parmi les peroxydes, peracides, peresters, peracétals. On les utilise en général à raison de 0,01 % à 0,5 % en masse par rapport aux polyoléfines à greffer.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi des agents anti-mottants tels que la silice Aérosil R972, des agents fluidifiants tels que l'éthylène-bistéaramide, des agents démoulants tels que du stéarate de calcium

15

20

25

ou du stéarate de magnésium et autres ingrédients tels que des résines tackifiantes telles que la résine Régalite R1115.

Elles peuvent aussi comprendre des stabilisants de procédé (= processing stabilizers) tels que que Irgafos 168, DDPP, P-EPQ, TNPP, TPP, PS 800, PS 802, antioxydants tels que Irganox 1010, 245, 259, 565, 1035, 1076, 1098, 1135, 1141, 1330, 1425, 3052, 3114, 5057, M1024, des mélanges des antioxydants et stabilisants de procédé tels que Irganox B225, des anti UV tels que la gamme de Tinuvin et Chimassorb de CIBA.

Elles peuvent aussi comprendre des charges et des pigments de coloration tel que noir de carbone et le TiO₂.

Elles peuvent aussi comprendre des agents désodorisants tels que le charbon actif : par exemple 3S, CXV (CECA), acide undécylénique, undécylénate d'éthyle, undécylénate de calcium, undécylénate de zinc, de la cyclodextrine, des zéolites tels que Flavith et des parfums.

La peau ayant été formée par fusion du mélange de poudres (A)+(B) sur le moule chaud on élimine l'excès de poudre non fondue, puis on peut poursuivre ou declencher la réticulation en la plaçant dans un four à une température comprise entre 200 et 350° C pendant un temps compris entre 10 s et 10mn. La peau est ensuite séparée du moule après refroidissement. On peut aussi dans les deuxième et troisième mode de realisation retirer la peau du moule puis reticuler à l'humidité.

Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des peaux ayant un toucher très doux, une dureté inférieure à 90 shore A sans usage de plastifiants liquides et ne présentant pas de fluage à chaud. Avantageusement ces peaux ont les caracteristiques suivantes :

- l'épaisseur est comprise entre 0,6 et 1,1 mm
- la résistance à la rupture (RR) est d'au moins 5 MPa
- l'allongement à la rupture (AR) est d'au moins 300%
- le vieillissement après 500 h à 100°C exprimé par la variation 30 d'allongement est d'au plus 40 %
 - le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation d'allongement à la rupture est d'au plus 50 %

- le vieillissement après 250 h à 120°C exprimé par la variation de la contrainte à la rupture est d'au plus 10 %
- l'allongement après fluage à 140°C sous une charge de 0,5 bar est au plus de 30%
- Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C): aucun dépôt (mesure de la migration de phtalates).
 - Rayure par abrasion et résistance à l'usure par abrasion après 30 min conforme avec les normes.
 - Brillance conforme avec les normes.
 - Tenue chaleur (22 h à 100°C) : conforme avec les normes.

[Exemples]

10

20

Sauf indication contraire les compositions des produits (% d'acrylate etc..) et les compositions des poudres de l'invention sont en poids.

On a utilisé les produits suivants :

LOTADER® 8900 copolymère éthylène/ acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 7,8 % de GMA et MFI 6

LOTADER® 6600 copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 27,5 % d'acrylate et 2,9 % de MAH et MFI 40

LOTADER® 7500 copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 20,0 % d'acrylate et 3,0 % de MAH et MFI 70

LOTADER® AX 8999 copolymère éthylène/ acrylate de butyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 1 % de GMA et MFI 70

25 XX 1275 catalyseur, dimethylsuifamine (DMS) sous forme de mélange maitre à 3 % dans un copolymère éthylène/acrylate de butyle/MAH à 32 % d'acrylate et 3 % de MAH et MFI 7

LUCALEN A3110M copolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique à 8 % d'acrylate et 4 % d'acide acrylique et MFI 6-8 (190° 2.16 kg)

30 IRGANOX B 225 1 : 1 Irganox 1010/Irgafos 168

RESINE tackifiante REGALITE R1125

MM noir de carbone

10

15

20

30

STEARATE DE MAGNESIUM : mélanges de 65 % de sel de stéarate et 25 % de sel de palmitate

AEROSIL R972 (Degussa)

CHARBON ACTIF 3S et CXV (CECA).

Les différents constituants ci-dessus ont été reduits en poudre de granulométrie 200 µm par broyage cryogénique.

Les différentes compositions de l'invention ont été preparées par mélange des constituants dans un mélangeur à poudre. On a realisé des peaux par la technique de slush molding. Le moule a été porté à une température de 250°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite à nouveau le moule dans le four à 250°C pendant 3 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule. Les compositions et les propriétés sont rassemblées sur le tableau 1 suivant.

Exemples 5 et 6

L'exemple 5 est une peau noire et l'exemple 6 est une peau grise. Ces exemples possèdent de meilleures performances que les exemples 1 et 4 en terme d'abrasion, propriétés mécaniques, toxicité (pas de diméthylsulfamine), une meilleure tenue au vieillissement thermique (antioxydants) et moins d'odeur (charbon actif).

La fabrication de la poudre se décompose en différentes étapes. Cette fabrication est identique pour toutes les formules.

25 1. Compoundage de la formulation sur base Lotader 8900 (=A) et Lotader 7500 (=B) (exemple 5).

Les formules A suivantes ont été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une température de 160°C et les formules B ont été compoundées sur extrudeuse double vis LEISTRITZ avec dégazage à une température de 180°C.

Exemple 5 (noir)	Formule A	Formule B
	(en partie)	(en partie)
Lotader 8900	96,0	-
Lotader 7500	-	68
Résine Régalite R1125	2,0	2,0
Irgafos 168	0,4	0,4
Irganox 1010	1,0	1,0
MM noir de carbone	1,0	1,0
Lucalen M 3110	-	28,0
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0

2. Dry blend des granulés des 2 composants dans les proportions définies

Les granulés A et B ont été mélangés en dry blend suivant le rapport massique A / B = 1.575.

5 3. Fabrication de la poudre par broyage cryogénique et additivation

Les formules ont ensuite été broyées cryogéniquement en poudre de granulométrie 200 µm, puis additivées au mélangeur rapide par 2 % de stéarate de magnésium et 0.6 % de silice AEROSIL.

4. Slush molding

Le moule a été traité à 100°C avec un agent de démoulage et cuit à 120°C pendant 20 min. (Chem-Trend S.A. Mono Coat MC-708A) et a été porté à une température de 250-300°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite à nouveau le moule dans le four à 250-300°C pendant 1-5 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide. La peau est ensuite dégagée du moule.

Les compositions et propriétés de formules d'exemples 5 et 6 sont les suivantes :

Compound	Exemple 5 (noir)	Exemple 6 (gris)
	(en partie)	(en partie)
Lotader 8900	55,7	54,6
Lotader 7500	26,3	26,3
Lucalen M 3110	10,8	10,1
Irganox 1010	1	-
Irgafos 168	0,4	-
Irganox B225	-	1
Résine Régalite R1125	2	2
TiO2		2,9
Charbon actif 3S	1,0	1,0
Charbon actif CXV	1,0	1,0
MM noir de carbone	1	0,3
Addition par dry blend	L	
Stéarate de magnésium	2	2
Aérosil R 972	0,6	0,6
<u>Propriétés</u>	L	<u> </u>
Contrainte à la rupture (MPa)	>6	>6
Allongement à la rupture (%)	>300	>300
Fluage 0.5 b (mn) 140°C	>30	>30
Variation d'allongement à la rupture après	<50	<50
vieillissement (250 h à 120°C) (%)		
Variation de la contrainte à la rupture	<10	<10
après vieillissement (250 h à 120°C) (%)		
Fogging DIN 75201 (3 h à 100°C)	Aucun dépôt	aucun dépôt

TABIFAU '

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
Lotader 8900	34.8		34.8	24.4	28.4	17.4
Lotader 6600	63.2	18.8	63.2	49.9	51.6	41
Lotader AX 8999		79.2		23.7		39.6
XX 1275	2	2	2	2		
Pertes en g test TABER	0.0075/0.018				0.0196	
Pertes moyennes en g test TABER	4.6					
Ecart type des pertes	4.0					
Tenue au fluage à 120°C sans charge			Tient 30 min Tient 30 min	Tient 30 min		Tient 30 min
avec 3 min en post lissage à 250°C						

5

REVENDICATIONS

1 composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

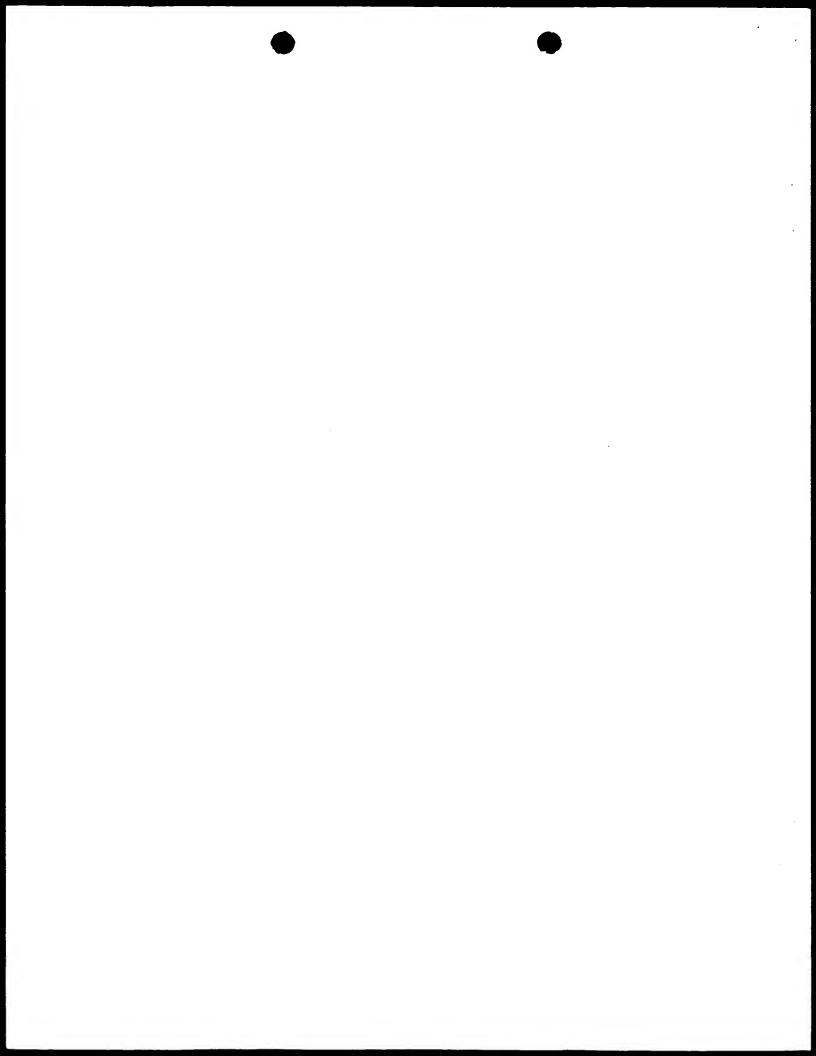
une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg) contenant une fonction anhydride et/ou époxy;

un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A), la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.

- 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.
- 15 3 Composition selon la revendication 2 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères éthylène (méth)acrylate d'alkyle anhydride maléique, ces copolymères comprenant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.
- 4 Composition selon la revendication 2 ou 3 dans laquelle le produit
 (B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate
 d'alkyle/époxyde insaturé qui peut contenir jusqu'à 40% en poids de
 (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.
- 5 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.
- 6 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

17

7 Procédé de fabrication d'un objet moulé par slush molding comprenant la fusion d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, puis la réticulation de celle-ci.



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 CO8L23/08 CO8L C08L51/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. χ US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET AL) 1 - 4, 716 September 1986 (1986-09-16) abstract; claims 1-18 column 1, line 46 column 3, line 39 -column 4, line 24 column 4, line 65 column 5, line 38 - line 45 column 6, line 31,66 column 7, line 2,26 Α US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 5,6 9 January 1996 (1996-01-09) column 1, line 10,15,20 column 2, line 4,15,49,56 column 3, line 27 column 4, line 12,33 abstract; claims 1,4,6 example 6 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the invention 'E' earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filling date cannot be considered novel or cannot be considered to "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 18/12/2000 6 December 2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Bergmans, K Fax: (+31-70) 340-3016

1

Intern Sal Application No
PCT/FR 00/02441

nuormation on patent family members

Patent document cited in search report		Publication Patent family date member(s)		Publication date			
US	4612349	Α	16-09-1986	F		112 A	03-05-1985
				Α		542 T	15-07-1989
				Α		596 B	21-04-1988
				Α		384 A	02-05-1985
				В		472 A	03-09-1985
				С		137 A	14-06-1988
				D		933 D	17-08-1989
				D		684 A	29-04-1985
				Ε		733 A	15-05-1985
				E	S 537	152 D	01-01-1986
				E		922 A	16-05-1986
				G		668 A	20-02-1985
				J		191 C	14-10-1992
				J		365 B	31-10-1991
				J			19-06-1985
				U 	S 4657	781 A	14-04-1987
US	5483001	Α	09-01-1996	F		465 A	06-10-1989
				Α		806 T	15-11-1991
						859 B	27-02-1992
						489 A	16-10-1989
						231 A	05-03-1991
						590 A,B	25-10-1989
					E 68900		28-11-1991
						490 A	12-09-1990
						067 A	15-11-1989
						732 T	01-05-1992
						243 A	05-10-1989
						133 T	17-02-1993
						542 T	08-08-1991
						236 B	13-10-1993
						130 A	21-09-1990
			•			527 A	26-07-1990
						146 A,B	10-11-1989
				2	A 8902	323 A	29-11-1989

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 CO8L23/08 CO8L51 C08L51/06 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE À PORTE Documentation minimale consultee (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relevent des domaines sur lesquets a porté la recherche Base de données électronique consultee au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Identification des documents cites, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents no, des revendications visées χ US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET AL) 1-4.716 septembre 1986 (1986-09-16) abrégé; revendications 1-18 colonne 1, ligne 46 colonne 3, ligne 39 -colonne 4, ligne 24 colonne 4, ligne 65 colonne 5, ligne 38 - ligne 45 colonne 6, ligne 31,66 colonne 7, ligne 2,26 5,6 US 5 483 001 A (HERT MARIUS) Α 9 janvier 1996 (1996-01-09) colonne 1, ligne 10,15,20 colonne 2, ligne 4,15,49,56 colonne 3, ligne 27 colonne 4, ligne 12,33 abrégé: revendications 1,4,6 exemple 6 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Categories spéciales de documents cités: "T" document utilérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théone constituant la base de l'invention *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document anterieur, mais publié à la date de dépôt international "X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut ou après cette date être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres autre citation ou pour une raison speciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à documents de même nature, cette combinaison étant évidente une exposition ou tous autres moyens pour une personne du metier document publié avant la date de depôt international, mais posterieurement a la date de pnonté revendiquee "&" document qui fait partie de la même famille de brevets Date d'expedition du present rapport de recherche internationale Date a laquelle la recherche internationale a ete effectivement achevee 18/12/2000 6 décembre 2000 Fonctionnaire autorisé Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Bergmans, K Fax: (+31-70) 340-3016

1

RAPPORT DE RECHE HE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...embres de familles de brevets

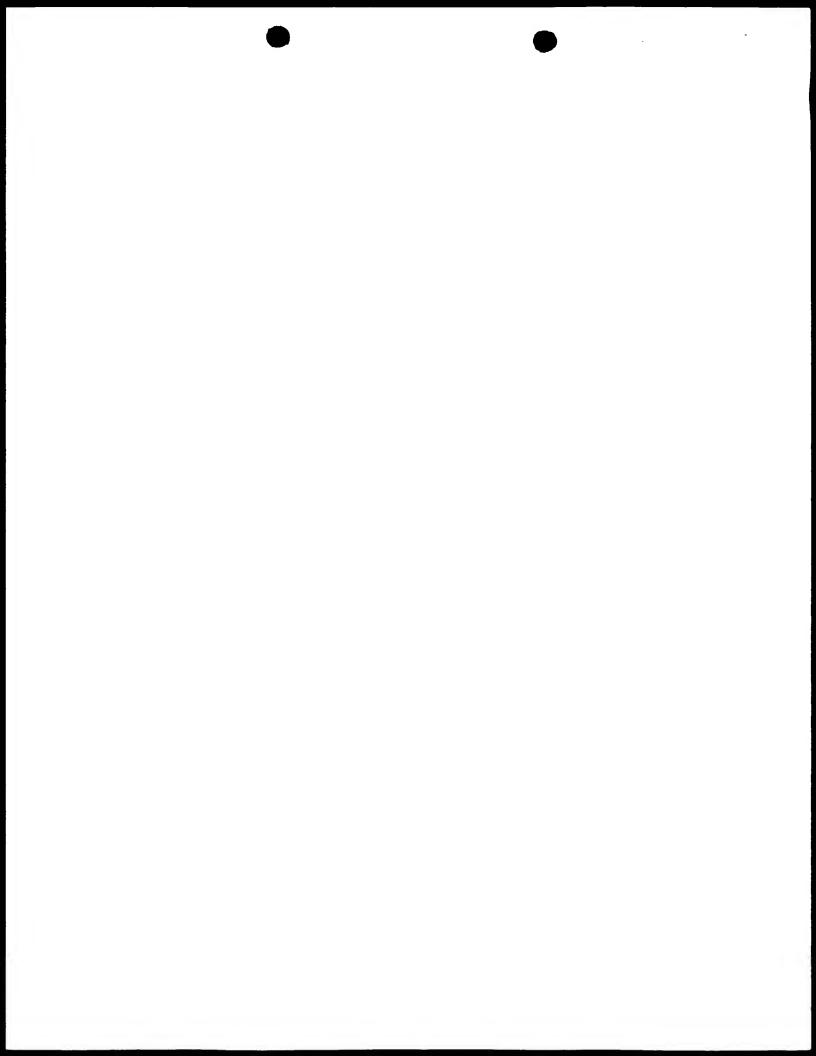
Demai Internationale No PCT/FR 00/02441

Document bre au rapport de re		Date de publication		embre(s) de la tle de brevet(s)	Date de publication
US 46123	49 A	16-09-1986	FR	2554112 A	03-05-1985
			AT	44542 T	15-07-1989
			AU	571596 B	21-04-1988
			AU	3473384 A	02-05-1985
			BR	8405472 A	03-09-1985
			CA	1238137 A	14-06-1988
			DE	3478933 D	17-08-1989
			DK	513684 A	29-04-1985
			EP	0141733 A	15-05-1985
			ES	537152 D	01-01-1986
			ES	8603922 A	16-05-1986
			GR	80668 A	20-02-1985
			JP	1703191 C	14-10-1992
			JP	3069365 B	31-10-1991
			JP	60112815 A	19-06-1985
			US	4657781 A	14-04-1987
US 54830	01 A	09-01-1996	FR	2629465 A	06-10-1989
			AT	68806 T	15-11-1991
			AU	620859 B	27-02-1992
			AU	3295489 A	16-10-1989
			BR	8907231 A	05-03-1991
			CN	1036590 A,B	25-10-1989
			DE	68900355 D	28-11-1991
			DK	218490 A	12-09-1990
			EP	0342067 A	15-11-1989
			ES	2026732 T	01-05-1992
			MO	8909243 A	05-10-1989
			GR	3003133 T	17-02-1993
			JP	3503542 T	08-08-1991
			MX	171236 B	13-10-1993
			NO	904130 A	21-09-1990
			NZ:	228527 A	26-07-1990
			PT	90146 A,B	10-11-1989
			ZA	8902323 A	29-11-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

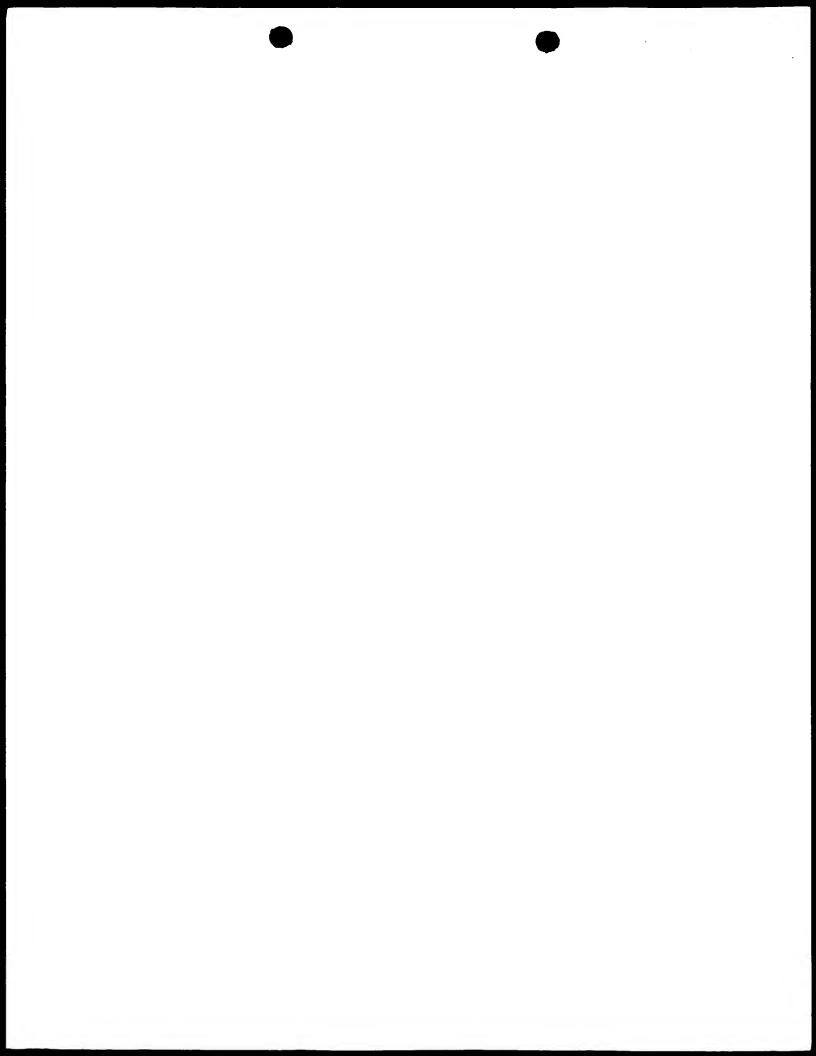
du mandata		POUR SUITE	voir la notification de transf (formulaire PCT/ISA/220) e		t de recherche internationale le point 5 ci-après
FO/fo-A		A DONNER			
Demande in	ternationale n°	Date du depot inte	ernational <i>(jour/mois/année)</i>	(Date de priorité (jour/mois/année	(la plus ancienne)
PCT/FR	00/02441	05/	09/2000	1	0/09/1999
Déposant		•			
ATOFINA			•		
déposant d	t rapport de recherche internati conformément à l'article 18. Un	e copie en est transi	mise au Bureau internationa		onale, est transmis au
I	t de recherche internationale co	mprend2	feuilles.		
<u> X</u>	li est aussi accompagné d	d'une copie de chaq	ue document relatif à l'état d	ie la technique qui	y est cité.
1 Rase	du rapport				
a. Er	o ce qui concerne la langue, la ngue dans laquelle elle a été dé				e internationale dans la
	la recherche international	e a été effectuée su	r la base d'une traduction de	e la demande inter	rnationale remise à l'administration.
2	recherche internationale a été e contenu dans la demande déposée avec la demand remis ultérieurement à l'a remis ultérieurement à l'a La déclaration, selon laque divulgation faite dans la du listage des séquences II a été estimé que certa II y a absence d'unité de qui concerne le titre,	effectuée sur la base e internationale, sous e internationale, sous dministration, sous f dministration, sous f delle le listage des se emande telle que dé nelle les informations présenté par écrit, a ines revendication e l'invention (voir le	e du listage des séquences : s forme écrite. s forme déchiffrable par ord orme écrite. orme déchiffrable par ordina équences présenté par écrit éposée, a été fournie. s enregistrées sous forme dé a été fournie. s ne pouvaient pas faire l'écadre II). e déposant.	inateur. ateur. et fourni ultérieure échiffrable par ordi	nde internationale (le cas échéant), ement ne vas pas au-delà de la inateur sont identiques à celles erche (voir le cadre I).
	le texte (reproduit dans le	cadre III) a été étab is à l'administration le. l'abrégé est la Figur pas suggéré de figi	li par l'administration confori dans un délai d'un mois à co e n° ure.	mément à la règle ompter de la date 	d'expédition du présent rapport



RAPPORT DE REMERCHE INTERNATIONALE

emande Internationale No PCT/FR 00/02441

		1 101/11/10	3/ UL 441
A. CLASSE CIB 7	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C08L23/08 C08L51/06		
Selon la cla	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classific	cation nationale et la CIB	
B. DOMAIN	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documental CIB 7	tion minimale consultée (système de classification suivi des symboles C08L	de classement)	
Documentat	tion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	ces documents relèvent des domaines	sur lesquels a porté la recherche
	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisa	ble, termes de recherche utilisés)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication	des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 612 349 A (NICCO ADRIEN ET A 16 septembre 1986 (1986-09-16) abrégé; revendications 1-18 colonne 1, ligne 46	AL)	1-4,7
	colonne 3, ligne 39 -colonne 4, li colonne 4, ligne 65 colonne 5, ligne 38 - ligne 45 colonne 6, ligne 31,66 colonne 7, ligne 2,26	igne 24	
А	US 5 483 001 A (HERT MARIUS) 9 janvier 1996 (1996-01-09) colonne 1, ligne 10,15,20 colonne 2, ligne 4,15,49,56 colonne 3, ligne 27 colonne 4, ligne 12,33 abrégé; revendications 1,4,6 exemple 6		5,6
Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de br	revets sont indiqués en annexe
° Catégories	s spéciales de documents cités:	ocument ultérieur publié après la dat	
	ent définissant l'état général de la technique, non éré comme particulièrement pertinent	date de priorité et n'appartenenant p technique pertinent, mais cité pour c ou la théorie constituant la base de l'	omprendre le principe
	ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international ès cette date	(* document particulièrement pertinent; l	'inven tion revendiquée ne peut
"L" docume priorité autre c	nt pouvant jeter un doute sur une revendication de	être considérée comme nouvelle ou inventive par rapport au document co document particulièrement pertinent; la ne peut être considérée comme impli lorsque le document est associé à ur	onsideré isolément 'inven tion revendiquée iquant une activité inventive
une ex "P" docume	position ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	documents de même nature, cette co pour une personne du métier document qui fait partie de la même fa	ombinaison étant évidente
	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport	
6	décembre 2000	18/12/2000	
Nom et adres	sse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	Fonctionnaire autorisé	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmans, K	

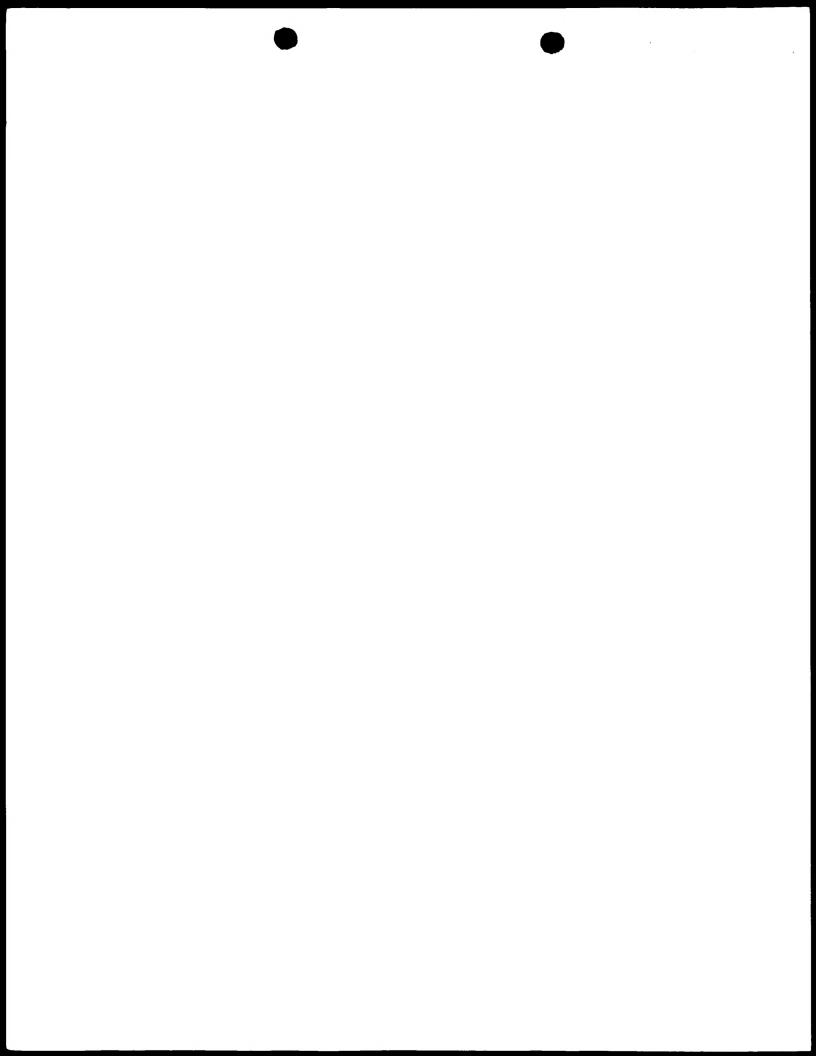


RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

Demande Internationale No PCT/FR 00/02441

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4612349 A	16-09-1986	FR 2554112 A AT 44542 T AU 571596 B AU 3473384 A BR 8405472 A CA 1238137 A DE 3478933 D DK 513684 A EP 0141733 A ES 537152 D ES 8603922 A GR 80668 A JP 1703191 C JP 3069365 B JP 60112815 A US 4657781 A	03-05-1985 15-07-1989 21-04-1988 02-05-1985 03-09-1985 14-06-1988 17-08-1989 29-04-1985 15-05-1985 01-01-1986 16-05-1986 20-02-1985 14-10-1992 31-10-1991 19-06-1985 14-04-1987
US 5483001 A	09-01-1996	FR 2629465 A AT 68806 T AU 620859 B AU 3295489 A BR 8907231 A CN 1036590 A,B DE 68900355 D DK 218490 A EP 0342067 A ES 2026732 T WO 8909243 A GR 3003133 T JP 3503542 T MX 171236 B NO 904130 A NZ 228527 A PT 90146 A,B ZA 8902323 A	06-10-1989 15-11-1991 27-02-1992 16-10-1989 05-03-1991 25-10-1989 28-11-1991 12-09-1990 15-11-1989 01-05-1992 05-10-1989 17-02-1993 08-08-1991 13-10-1993 21-09-1990 26-07-1990 10-11-1989 29-11-1989



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERÉ DE BREVETS

	Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL
PCT	Destinataire:
NOTIFICATION D'ELECTION (règle 61.2 du PCT)	Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date d'expédition (jour/mois/année) 04 juillet 2001 (04.07.01)	en sa qualité d'office élu
Demande internationale no PCT/FR00/02441	Référence du dossier du déposant ou du mandataire FO/fo-AM1526
Date du dépôt international (jour/mois/année) 05 septembre 2000 (05.09.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 10 septembre 1999 (10.09.99)
Déposant	To depterment roos (ro.so.so)
ROBERT, Patrice etc	
international le: 15 mars 2001 dans une déclaration visant une élection ultérieure 2. L'élection X a été faite n'a pas été faite	
Bureau international de l'OMPI	Fonctionnaire autorisé
34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	S. Mafla (Fax 338.87.40)
no de téléconieur: (41-22) 740 14 35	no de téléphone: (41-22) 338 83 38

PCT/FR00/02441

mpn

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA **COMMUNICATION DE LA DEMANDE** INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

OHRESSER, François

ATOFINA

Dépt. Propriété Industrielle

Cours Michelet

La Défense 10

F-92091 Paris la Défense Cedex

FRANCE

3

Date d'expédition (jour/mois/année)

22 mars 2001 (22.03.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

FO/fo-AM1526

AVIS IMPORTANT

Demande internationale no PCT/FR00/02441

Date du dépôt international (jour/mois/année) Date de priorité (jour/mois/année)

05 septembre 2000 (05.09.00)

10 septembre 1999 (10.09.99)

Déposant

ATOFINA etc

Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants: AU,KP,KR,U\$

Conformément à la règle 47.1 c), troisième phrese, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés,

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AE,AG,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EA,EE,EP,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est plus tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 22 mars 2001 (22.03.01) sous le numéro WO 01/19911

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un État contractant du PCT lié par le chapitré Il ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou \$9.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

J t MARY LUC

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38

no de télécopieur (41-22) 740.14.35 Formulaire PCT/IB/308 (juillet 1996)

3897353



TRAIT DE COOPERATION EN MATIER DE BREVETS

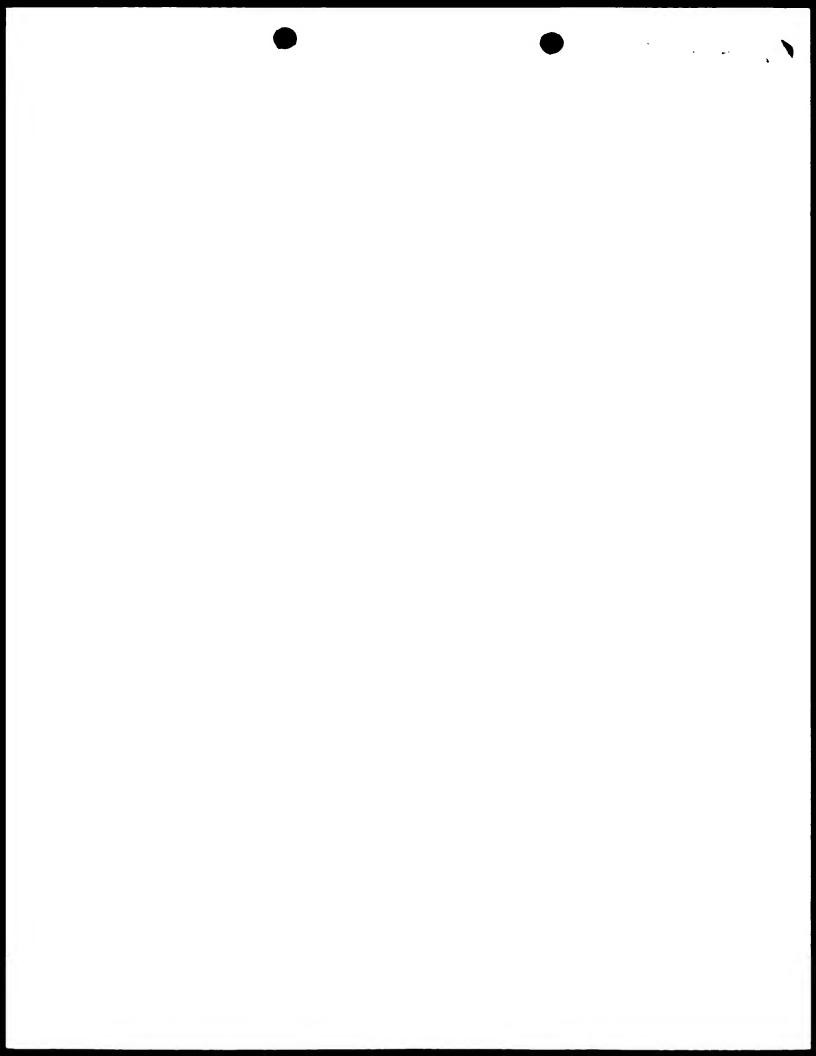


Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGEE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Destinataire ATOFINA Département Propriété Industrielle A l'att. de OHRESSER Francois Cours Michelet La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE Cedex FRANCE	NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE OU DE LA DECLARATION (règle 44.1 du PCT)
	Date d'expédition (jour/mois/année) 18/12/2000
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER
FO/fo-AM1526	voir les paragraphes 1 et 4 ci-après
Demande internationale n°	Date du dépôt international
PCT/FR 00/02441	(jour/mois/année) 05/09/2000
Déposant	
ATOFINA	

1.	[X]	Il est notifie au	deposant que le rapport de recherche internationale à été établi et lui est transmis ci-joint.
			ifications et d'une déclaration selon l'article 19 : eut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):
		Quand?	Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.
		Où?	Directement auprès du Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur: (41–22)740.14.35
		Pour des inst	ructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.
2.			déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue a), est transmise ci-joint.
3.		de plusieurs ta	cerne la réserve pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou xes additionnelles, il est notifié au déposant que
			e ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête ant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices
		la réserve	e n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.
4.	Mes	ure(s) consécu	tive(s) : Il est rappelé au déposant ce qui suit:
	Bu une	reau internation e déclaration de	n d'un délai de 18 mois à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le al. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.
	inte	ernational s'il so	mois à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire uhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité dans certains offices).
	de inte	la phase nation ernational ou da	mois à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture ale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire ns une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou as être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Jan Boon



Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces demières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant à la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou a une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

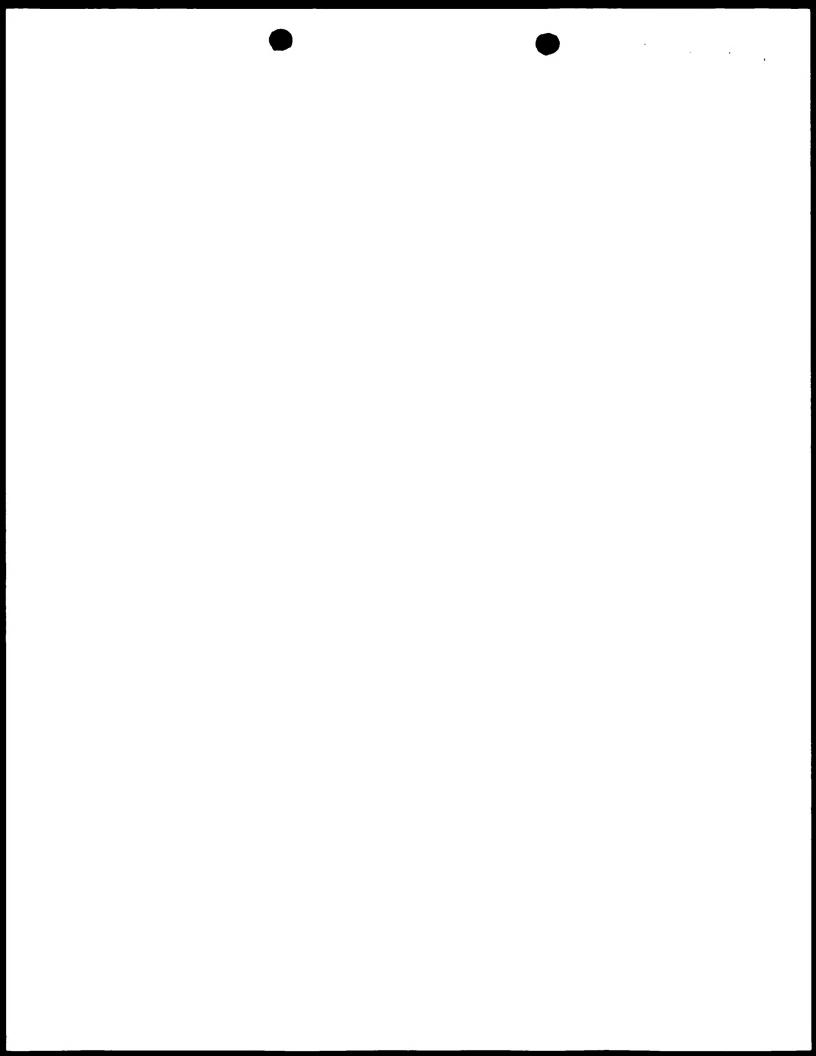
Quels documents dolvent/peuvent accompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande Internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.



NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220 (suite)

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle:
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples sulvants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

- [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:
 "Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
- [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11];
 Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11.*
- 3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]: "Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15,16 et 17 ajoutées." ou "Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
- 4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]: "Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendiations 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces demières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demandeinternationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)"

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce demier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

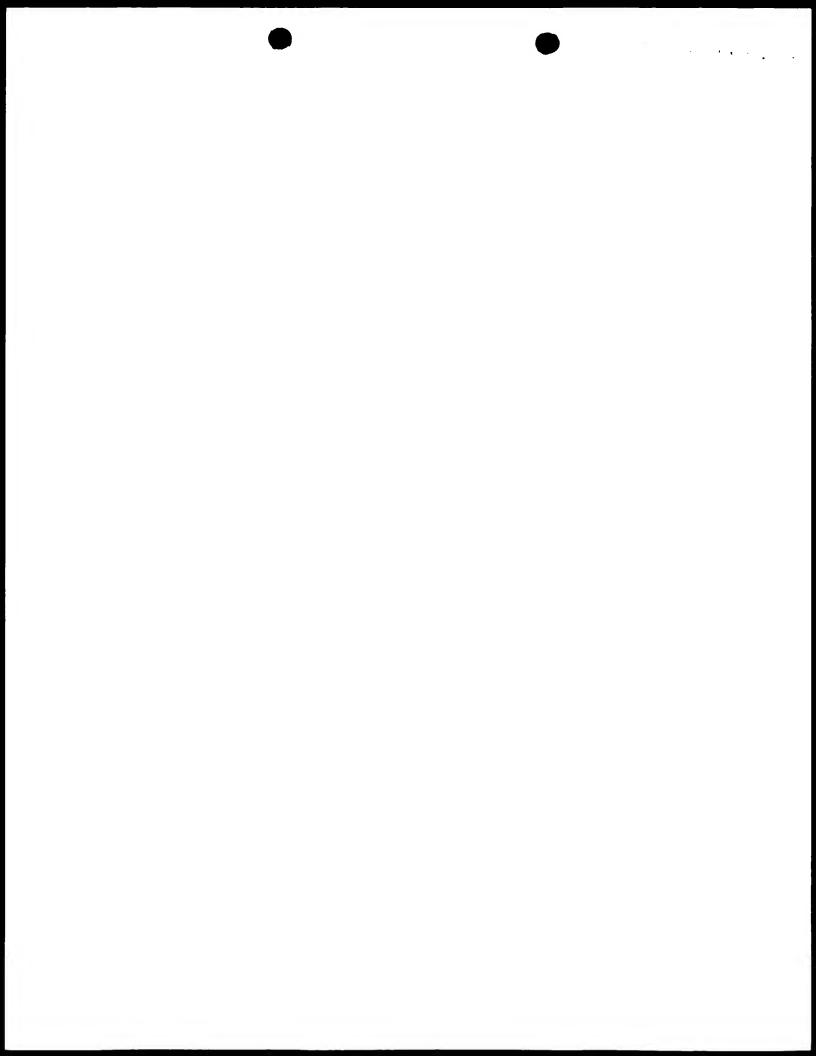
Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquence au regard de la traduction de la demande internationalelors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

Notes relatives au formulaire PCT/ISA/220 (deuxième feuille) (janvier 1994)



TRAPE DE COOPERATION EN MATTERE DE BREVETS



PCT E STATE OF THE POST OF THE

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

INFORMATIONS RELATIVES AUX OFFICES ELUS QUI ONT RECU NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

OHRESSER, François
ATOFINA
Dépt. Propriété Industrielle
Cours Michelet
La Défense 10
F-92091 Paris la Défense Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 04 juillet 2001 (04.07.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

FO/fo-AM1526

INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no PCT/FR00/02441

Date du dépôt international (jour/mois/année) 05 septembre 2000 (05.09.00) Date de priorité (jour/mois/année)
10 septembre 1999 (10.09.99)

Déposant

ATOFINA etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

EP:AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE
National:AU,BG,CA,CN,CZ,DE,IL,JP,KP,KR,MN,NO,NZ,PL,RO,RU,SE,SK,US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

AP:GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW

EA:AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM

OA:BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG

National: AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CH, CR, CU, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW, MX, MZ, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

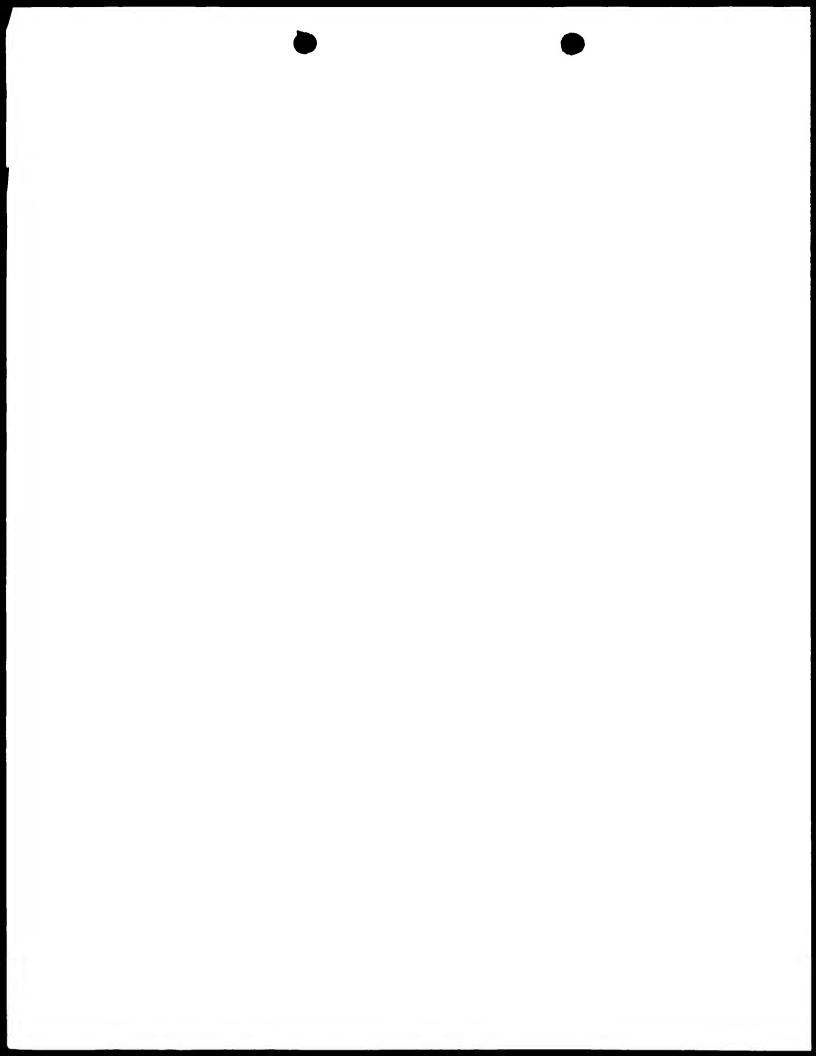
Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse Fonctionnaire autorisé:

S. Mafla (Fax 338.87.40)

no de téléphone (41-22) 338.83.38

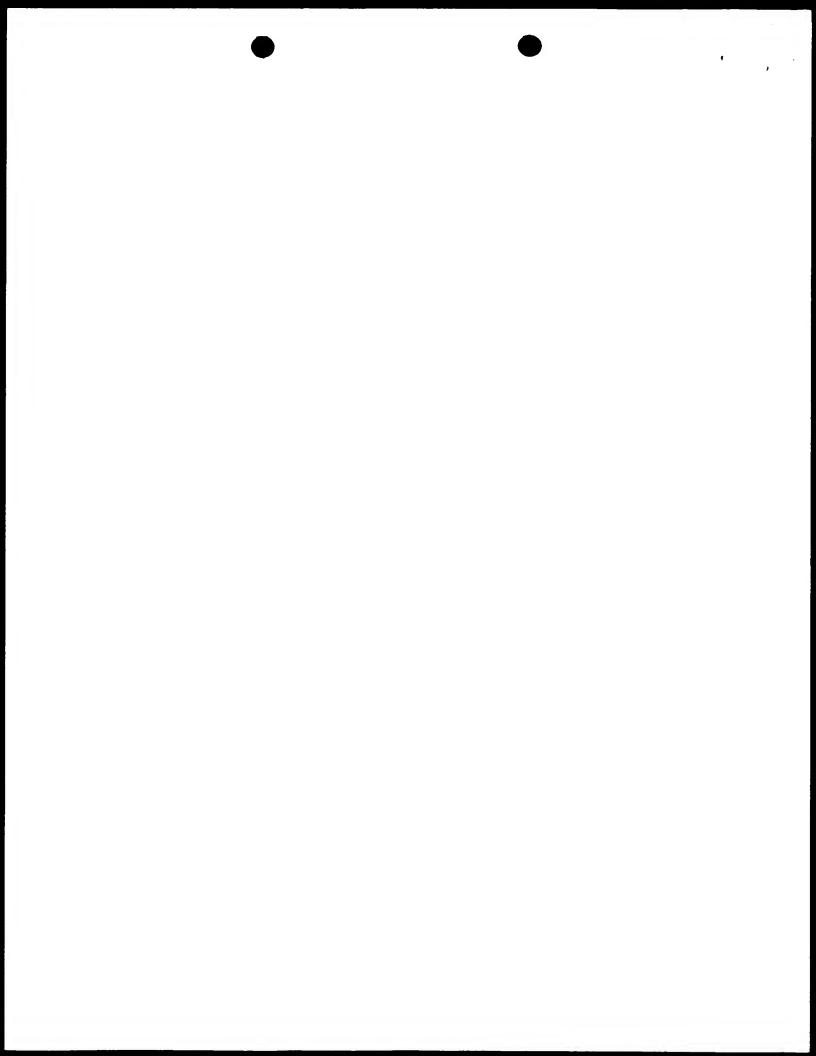




PCT

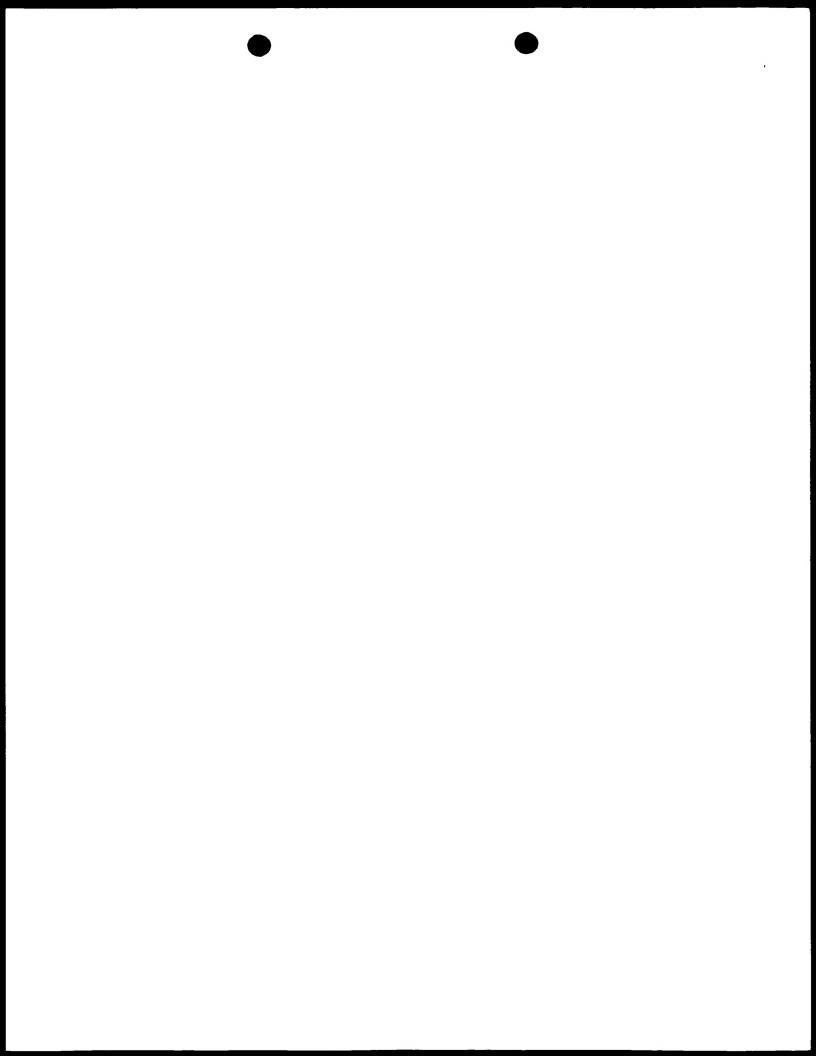
Reservé à l'office récepteur	
Demande internationale nº	
Date du dépôt international	
Nom de l'office récepteur et "Demande international	e PCT"

REQUETE	Date du dépôt international				
	Date du dépot international				
Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"				
	Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif) (12 caractères au maximum) FO/fo-AM1526				
Cadre nº I TITRE DE L'INVENTION					
COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE	POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES				
Cadre nº II DÉPOSANT					
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.) Cette personne est aussi inventeur.					
ATOFINA	n° de téléphone				
4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX	33 1 49 00 80 80				
(FR)	n° de télécopieur 33 1 49 00 80 87				
	n° de téléimprimeur				
Nationalité (nom de l'État) : FR	Domicile (nom de l'État) :				
Cette personne est déposant pour : tous les États désignés tous les États désignés tous les États désignés	gnés sauf les États-Unis d'Amérique les États indiqués dans unérique seulement le cadre supplementaire				
Cadre nº III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) II					
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une perso officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son de n'est indiqué ci-dessous.) M. ROBERT Patrice 7, impasse de la Risle 27170 BEAUMONT-LE-ROGER (FR)	conne morale, désignation nom du pays. Le pays de comicile si aucun domicile Cette personne est : déposant seulement déposant et inventeur inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)				
Nationalité (nom de l'État) : FR	Domicile (nom de l'État):				
Cette personne est déposant pour : tous les États tous les États désignés les États-Unis d'Ar	nés sauf des États-Unis d'Amérique les États indiqués dans mérique seulement le cadre supplémentaire				
D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feui	ille annexe.				
	MUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE				
La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme:	agir au nom du ou mandataire représentant commun				
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) n° de téléphone 33 1 49 00 82 21					
M. OHRESSER François ATOFINA Département Propriété Industrielle 70 de télécopieur 33 1 49 00 80 87					
Cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX (FR)					
Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adres:	e aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné se spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée				

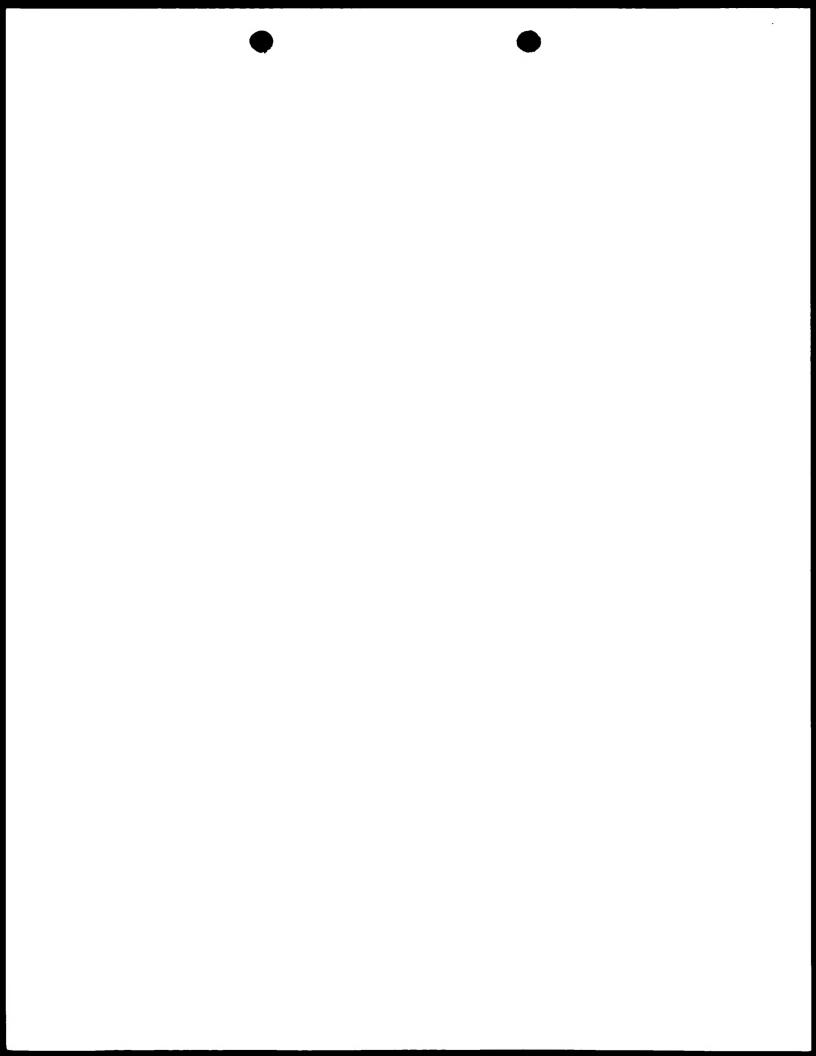


Feuille nº

Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)				
Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.				
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)				
M. PIERROT Jean-Michel	déposant seulement			
6, rue de la Risle 27170 GROSLEY-SUR-RISLE				
(FR)	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)			
Nationalité (nom de l'État) : FR	Domicile (nom de l'État): FR			
Cette personne est déposant pour : tous les États désignés les États-Unis d'Ar	nérique La sculement · La le cadre supplémentaire			
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une perso officielle complète L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse inuliqué: dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son de n'est indiqué ci-dessous.)	nne morale, désignation nom du pays. Le pays de micile si aucun domicile Cette personne est :			
M. ANNOOT Philippe	déposant sculement			
La Haucardière 27410 SAINT AUBIN LE GUICHARD	déposant et inventeur			
(FR)	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)			
Nationalité (nom de l'État) :	Domicile (nom de l'État) :			
Cette personne est désignés tous les États désignés les États-Unis d'Ar	nés sauf les États-Unis d'Amérique les États indiqués dans			
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une perso officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse in fiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son de	onne morale, désignation nom du pays. Le pays de omicile si aucun domicile Cette personne est :			
n'est indiqué ĉi-dessous.) M. BAUMERT Martin	déposant seulement			
12, parc Maubuisson 27470 SERQUIGNY	déposant et inventeur			
(FR)	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)			
Nationalité (nom de l'État) : DE	Domicile (nom de l'État):			
Cette personne est déposant pour : tous les États désignés tous les États désignés les États-Unis d'A	mérique seulement le cadre supplementaire			
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une persiofficielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son din est indiqué ci-dessous)	onne morale, désignation nom du pays. Le pays de omicile si aucun domicile Cettc personne est :			
n est marque ci-aessous)	déposant seulement			
	déposant et inventeur			
	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)			
Nationalité (nom de l'État) :	Domicile (nom de l'État) :			
Cette personne est désignés tous les États désignés sauf déposant pour : les États désignés les États désignés les États-Unis d'Amérique les États-Unis d'Amérique les États indiqués dans le cadre supplémentaire				
D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.				

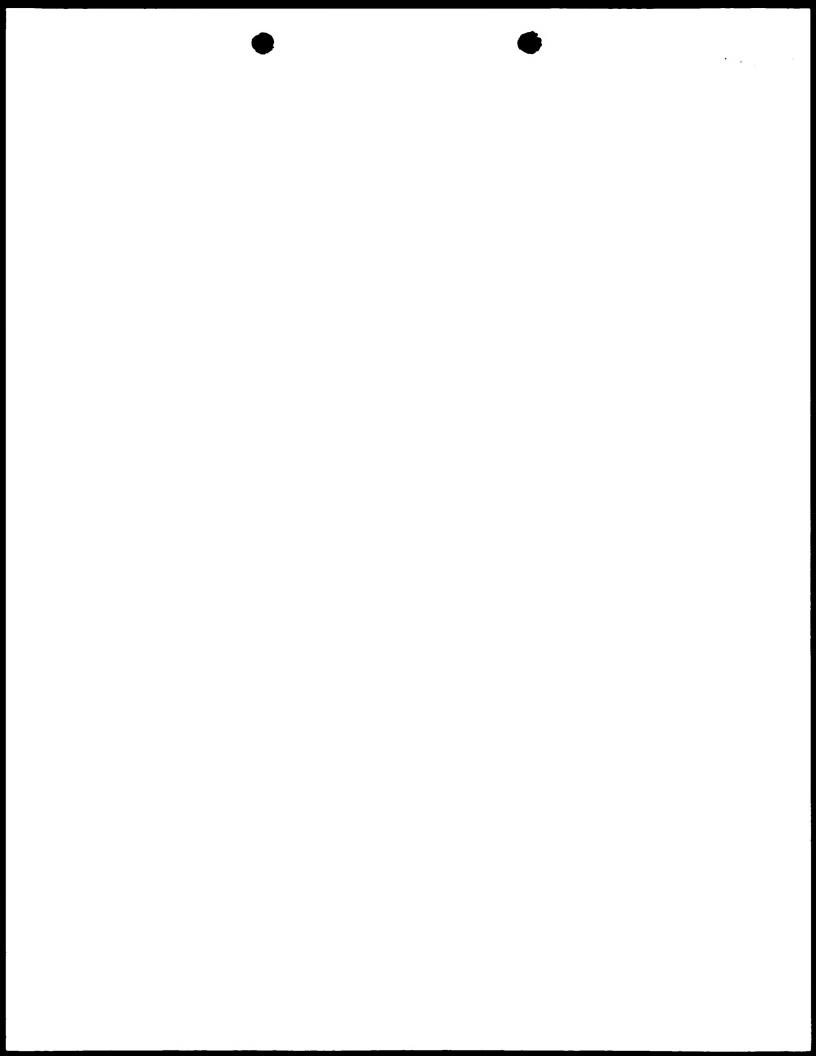


Cad	re n	'V DÉSIGNATION D'ÉTATS			
Les	désig	gnations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9	(a) (coche	r les cases appropriées; une au moins doit l'être):
	-	égional			
X	ΑP	Brevet ARIPO: GH Ghana, GM Gambie, KE Ke	nya,	LS	Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SL Sierra Leone,
		SZ Swaziland, TZ Republique-Unic de Tanzanie, UG Ou	igand	la, ZV	V Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du
וקו	NC A	Protocole de Harare et du PCT		VC :	Zinakiniatan WZ Varabhatan BAIND Zaukliana da M-14
ഥ	EA				Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, t autre État qui est un État contractant de la Convention sur
		le brevet eurasien et du PCT	Jan 1	or tou	Lance Diat qui est un Diai contractam de la Convention sur
X	EP		I et	LI	Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne,
		DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR Fr	ance	e, G1	B Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie,
			ugal,	SE S	Suède et tout autre État qui est un État contractant de la
וכו	.	Convention sur le brevet européen et du PCT	- n		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
М	UA				ique centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal,
					21'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme
Bre	vet n	national (si une autre forme de protection ou de traitement est so	•		
		Émirats arabes unis	_	-	Liberia
		Albanie	=		Lesotho
			=		Lituanie
		Arménie			
=		Autriche			Luxembourg
		Australie	_		Lettonie
=		Azerbaïdjan	=		Maroc
X	BA	Bosnie-Herzégovine			République de Moldova
X	$\mathbf{B}\mathbf{B}$	Barbade			Madagascar
X	\mathbf{BG}	Bulgarie	X	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine
X	BR	Brésil			
		Bélarus	X	MN	Mongolie
X	CA	Canada	X	MW	Malawi
=		et LI Suisse et Liechtenstein	X	MX	Mexique
		Chine	=		Norvège
		Costa Rica			Nouvelle-Zélande
		Cuba			Pologne
		République tchèque	X		
			=		Roumanie
		Allemagne			Fédération de Russie
		Danemark			
		Dominique	=		Soudan
		Estonie		SE	Suède
=	ES	Espagne			Singapour Slovénie
X		Finlande		SI	
		Royaume-Uni		SK	Slovaquie
		Grenade		SL	Sierra Leone
		Géorgie	X	TJ	Tadjikistan
X	GH	Ghana			Turkménistan
		Gambic	X	TR	Turquie
		Croatie	X	TT	Trinité-et-Tobago
X	HU	Hongrie	X	TZ	République-Unie de Tanzanie
X	ID	Indonésie	X	UA	Ukraine
X	IL	Israël	X	UG	Ouganda
X	IN	Inde	X	US	États-Unis d'Amérique
X	IS	Islande			·
X	JP	Japon	X	$\mathbf{U}\mathbf{Z}$	Ouzbėkistan
_		Kenya	X	VN	Viet Nam
		Kirghizistan			Yougoslavie
		République populaire démocratique de Corée	X		Afrique du Sud
لنب		popularie democratique de Coree			Zimbabwe
X	KR	République de Corée			servées pour la désignation d'États qui sont devenus parties
_		Kazakhstan	au	PCT	après la publication de la présente feuille :
		Sainte-Lucie	X		Antigua and Barbuda
			X	D7	Algérie - MZ Mozambique - BZ Belize
		Sri Lanka	_		
Déclaration concernant les désignations de précaution : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9. b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre					
Sur	regio	ontaire comme étant exclue de la portée de cette déclar.	ation	. I.e	déposant déclare que ces désignations additionnelles sont
fait	es so	us réserve de confirmation et que toute désignation qui n'	est r	as co	nfirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter
de	la dat	e de priorité doit être considérée comme retirée par le dépo	osan	tà l'e	xpiration de ce délai. (La confirmation (y compris les taxes)
	doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)				



Feuille nº .4....

Cadre nº VI REVENDI	CATION DE PRI	IORITÉ				rendications de priorité sont les le cadre supplémentaire.
Date de dépôt	Numéro)	Lorsque la demande antérieure est une :			
de la demande antérieure (jour/mois/année)	de la demande a	ntérieure	demande nation pays	ale :	demande régionale :* office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 10 septembre 1999	99 11353		FRANCE			
(2)						
(3)						
L'office récepteur est pr antérieures (seulement s la présente demande in	i la demande antér ternutionale, est l'o	rieure a éte office réce _l	<i>é déposée auprès de pteur)</i> indiquées ci-c	e <i>l'office</i> dessus au	qui, aux fins de i(x) point(s) :	
* Si la demande antérieure est ui de Paris pour la protection de la	ne demande ARIPO, i propriété industrielle ,	l est obliga pour lequel	toire d'indiquer dans l cette demande antérie	e cadre s ure a élé	upplémentaire au moins déposée (règle 4.10.b)ii),	un pays partie à la Convention). Voir le cadre supplémentaire.
Cadre nº VII ADMINIS	TRATION CHAR	GÉE DE	LA RECHERCH	E INTE	RNATIONALE	
Choix de l'administration c internationale (ISA) (si p chargées de la recherche inten- pour procéder à la recherche	plusieurs administra nationale sont compé n internationale, ind	tions ce tentes cha liquer	tte recherche (si u.	ne recher		che antérieure; mention de effectuée par l'administration ette dernière) : Pays (ou office régional)
l'administration choisie; le cod utilisé) :	ne a aeux tettres peu	ii eire	er mars 2000		FA 577457	FRANCE
ISA / EP						TRANCE
	EAU; LANGUE I			 		
La présente demande interna le nombre de feuilles suivan				-	ont joints à la présen	ite demande internationale :
	-		uille de calcul des t			
requête	4		ouvoir distinct signé			
description (sauf partie réser au listage des séquences)	vee				néro de référence, le	cas échéant :
revendications	2		xplication de l'abser		-	
abrégé	1	5. 🔲 de	ocument(s) de priori	ité indiqu	ié(s) dans le cadre nº	VI au(x) point(s):
dessins	. '				rnationale en (langue	•
partie de la description réser au listage des séquences	vée :	bi	iologique déposés			nes ou autre matériel
		8. ☐ li:	stage des séquences échiffrable par ordir	de nucle nateur	cotides ou d'acides ar	ninės sous forme
Nombre total de feuilles	[:] 22	9. 🔲 aı	utres éléments (préc	iser) :		
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :		L d	angue de dépôt de emande internation	la ale : FR/	ANCAIS	
			DU MANDATAIR			
À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.						
	/		<u></u>			
	(1	W			
François OHRESSER						
Réservé à l'office récepteur						
Date effective de réceptio constituer la demande inte	n des pièces suppo ernationale :		To a r orrico roce,			2. Dessins:
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :						
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :						
5. Administration charge internationale (si plusieur			/	6.	Transmission de la jusqu'au paiement	a copie de recherche différée t de la taxe de recherche.
Date de réception de l'ex original par le Bureau intern	emplaire	- Réser	vé au Bureau intern	ational		



PATENT COOPERATION TREATY

Sender.

AGENCY TASKED WITH THE INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION

To: Ohresser, Francois **ATOFINA Industrial Property Department** Cours Michelet La Defense 10 F-92091 Paris La Defense Cedex France

[stamp:]

Dec. 10, 2001

NOTIFICATION CONCERNING THE TRANSMISSION OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT (Rule 71.1 PCT)

Date Sent:

(Month/ Day /Year)

12.07.2001

IMPORTANT NOTIFICATION

File Number of the Applicant or Attorney

International Application Number

AM 1526-MPM

PCT/FR00/02441

International Application Date (Month/ Day /Year) 9/05/2000

Priority Date (Month/Day/Year)

9/10/1999

Applicant

ATOFINA et al.

- 1. The applicant is informed that the agency tasked with the international preliminary examination is transmitting herewith the international preliminary examination report developed for the international application with the relevant attachments if necessary.
- 2. A copy of the report, with the relevant attachments if necessary, is being transmitted to the International Bureau for further forwarding to all selected offices.
- 3. On request of a selected office, the International Bureau will prepare a translation of the report (but not the attachments) into English and transmit it to the office.

4. REMINDER

For entry into the national phase the applicant has to perform (Article 39 (1)) (see also the information transmitted in Form PCT/1B/301) certain transactions (filing of translations and payment of national fees) before each selected office within 30 months of the priority date (or still later in many offices).

If a translation of the international application is to be transmitted to a selected office, then this translation must also contain a translation of all attachments to the international preliminary examination report. It is the responsibility of the applicant to prepare such translations and transmit them directly to the relevant offices.

Further details concerning the authoritative deadlines and requirements of the selected offices are to be found in Volume II of the PCT guide for applicants.

Name and Address of the Agency Tasked with the International Examination | Authorized Official

Europäisches Patentarnt [logo]

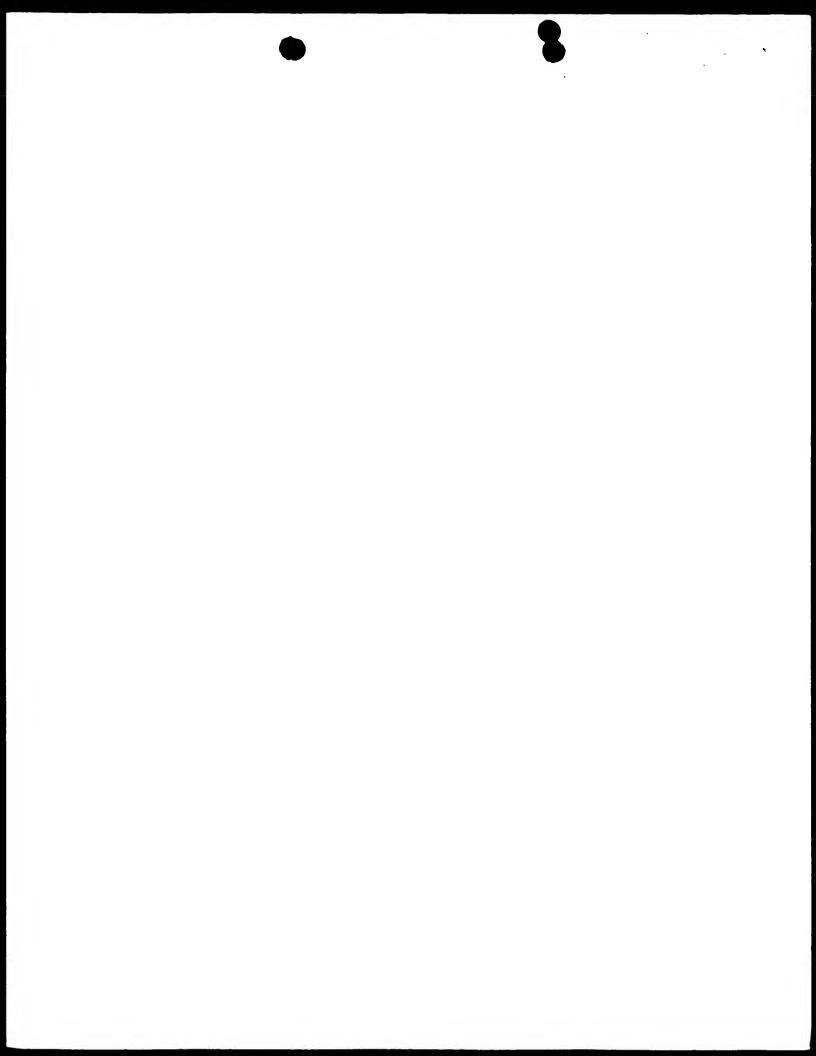
> D-80296 München Tel. +49 89 2399- 0 Tx: 523656 epmu d

Fax: +49 89 2399 - 4465

Le Bolloch, C.

Tel. +49 89 2399-8091

[logo]

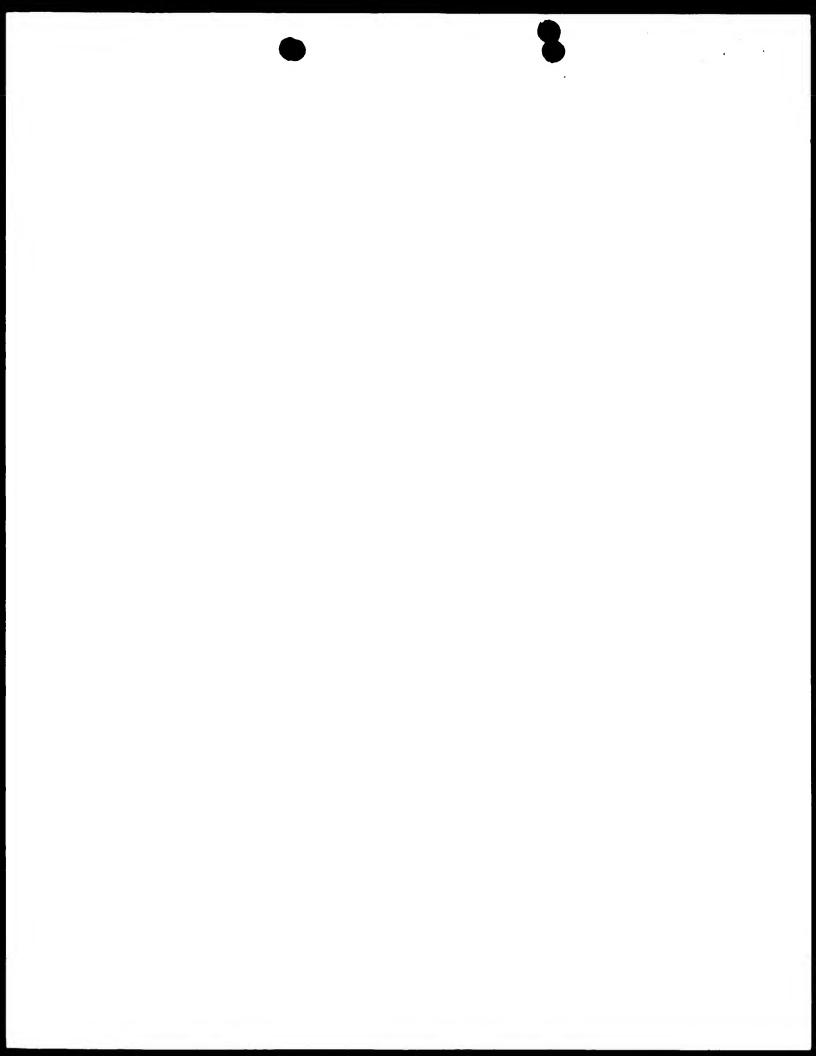




PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT (Article 36 and Rule 70 PCT)

,	ADDITIONAL PROCESSING see notification concerning the transmission of the international preliminary examination (Form						
AM 1526-MPM International Application Number International Applic	PCT/IPEA/416) cation Date (Month/ Day / Year) Priority Date (Month/Day/Year)						
PCT/FR00/02441 9/05/2000	9/10/1999						
International Patent Classification (IPC) or national classification and IF ${\tt C08L23/08}$	PC						
Applicant ATOFINA et al.							
This international preliminary examination report was examination and is being transmitted to the applicant	s developed by the agency tasked with the international preliminary t pursuant to Article 36.						
2. This REPORT includes 5 pages in all including this of	cover sheet.						
which were changed and are based on this report Rule 70.16 and Section 607 of the Management	Furthermore, ATTACHMENTS accompany the report. They are pages with descriptions, claims, and/or drawings which were changed and are based on this report, and/or pages with corrections done before this agency (see Rule 70.16 and Section 607 of the Management Guidelines for the PCT).						
These attachments include pages in all.							
3. This report contains specifications concerning the following the foll	llowing points:						
I ⊡ Basis of the report							
□ . II □ Priority							
	ng novelty, inventive activity, and commercial applicability						
IV Insufficient unity of the invention							
V Substantiated finding according to Article 35(2) with regard to novelty, inventive activity, and commercial applicability; documents and explanations in support of this finding							
VI Certain cited documents							
VII Certain deficiencies in the international a	application						
VIII	al application						
Date of Filing of the Application	Date of Completion of the Report						
3/15/2001	12/07/2001						
Name and Address of the Agency Tasked with the International Examin	nation Authorized Official						
[logo] Europaisches Patentarnt D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 – 0 Tx: 523656 epmu d	[logo] Trauner, H-G						
Fax: +49 89 2399 – 4465	Tel. No. +49 89 2399 7533						



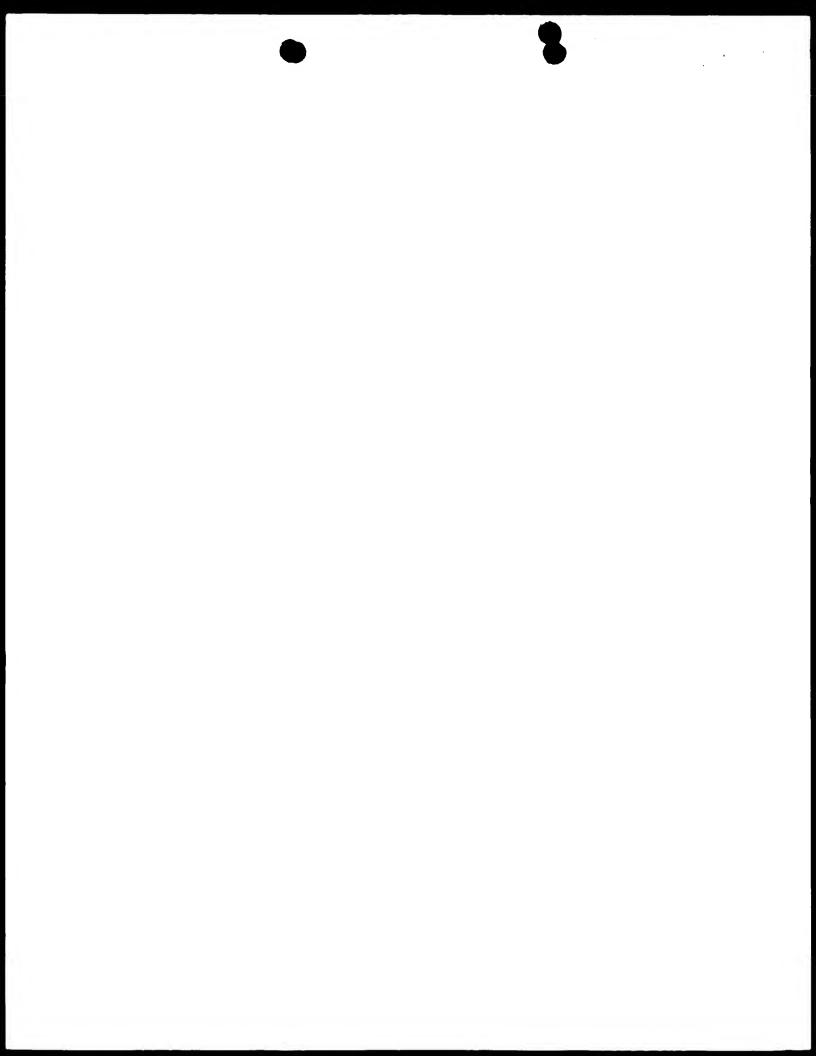
INTERNATIONAL PRELIMINARY **EXAMINATION REPORT**

International File No.: PCT/FR00/02441

Basis of the report I.

With regard to the components of the international application (Replacement pages that were

1.	submi "origii	ted to the filing office in response to a request pursuant to Article 14 are considered nally submitted in the context of this report and are not appended to it, because they do no nany amendments (Rule 70.16 and 70.17)):					
	Specif	fication, pages:					
	1-15	Initial version					
	Claim	s, No.:					
	1-7	Initial version					
2.	author	With regard to the language: All the above-mentioned components were available to the authority in the language in which the international application had been submitted, or they were submitted in that language, unless information to the contrary is given under this point.					
		omponents were available to the authority in the language, or were submitted in this age, namely					
		the language of the translation, which was submitted for the purposes of the internationa search (pursuant to Rule 23.1 (b)).					
		The publication language of the international application (pursuant to Rule 48.3 (b)). The language of the translation which was submitted for the purpose of the international preliminary examination (pursuant to Rule 55.2 and/or 55.3).					
3.	applica	regard to the nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international ation, the international preliminary examination was carried out on the basis of the nee protocol which:					
		is contained in writing in the international application.					
		was submitted together with the international application in a computer readable form.					
		was subsequently submitted to the authority in written form.					
		was subsequently submitted to the authority in a computer readable form.					
		The statement that the subsequently submitted written sequence protocol does not go beyond the disclosure content of the international application at the time of the application was submitted.					
		The explanation that the information recorded in computer readable form corresponds to the written sequence protocol was submitted.					



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International File No.: PCT/FR00/02441

4.	Because of the amendm	nents, the following documents have been removed:
	Specification Claims	Pages:
	1) Drawings	No.: Sheets:
5. El	•	d without taking account of (some of) the amendments since, in the view beyond the disclosure in the originally submittedversion, for the reasons
	(Any replacement sheet attached to the present r	including modifications of this nature must be indicated at point 1 and report)
6.	Any other remarks, if ap	pplicable:
V.		nation per Article 35(2) regarding novelty, inventive step and ity; documents and statements to support the determination
1.	Determination	

Inventive step(IS)

Novelty (N)

Yes: Claims

Yes: Claims 7

No: Claims 1-6

No: Claims 1-7

Commercial applicability (CA)

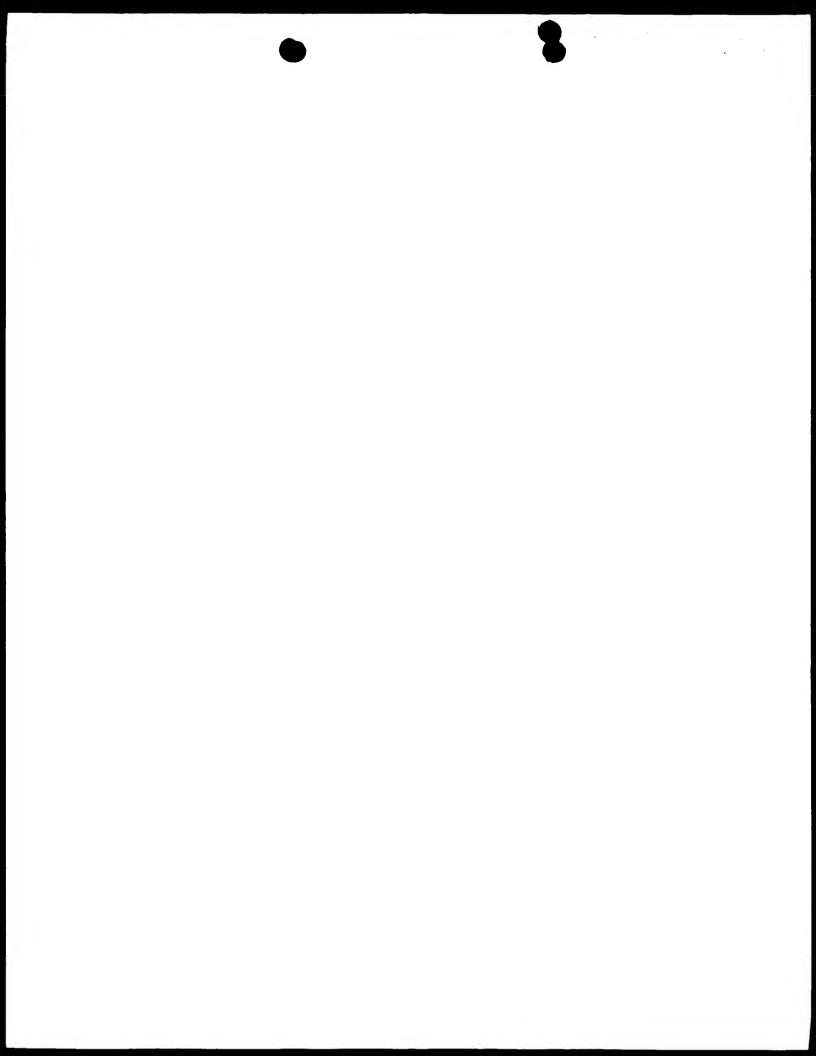
Yes: Claims 1-7

No: Claims

2. Documents and statements see separate sheet

VIII. Observations related to the international application

The following observations are made on the subject of the clarity of the claims, the description and drawings and the question of knowing if the claims are based entirely on the description: see separate sheet



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT – SEPARATE SHEET

Concerning V

US-A-4,612,249 (D1) describes a crosslinkable composition comprising a polyolefin functionalized with an epoxy group that reacts with a polymer containing an anhydride function (col. 4, lines 65-68). The composition may contain polymers with a MFI between 5 and 500 dg/min (from col. 6, line 66 to col. 7, line 2). It is mentioned that the polymers are in the form of a powder. Although the grain size distribution of the composition of D1 is not given, one has to assume that due to a large grain size distribution between 100 and 400 µm of the composition of the application this reason is also inherent in the composition of D1. In light of the above passage the object of Claim 1 is foreseen by D1.

In the case where the object mentioned above is considered as novel with respect to D1, the object of Claim 1 does not involve an inventive activity because the selection of a powder with a grain size distribution between 100 and 400 μ m is not only accompanied by no unexpected effect but represents an alternative easily foreseeable by the person skilled in the field.

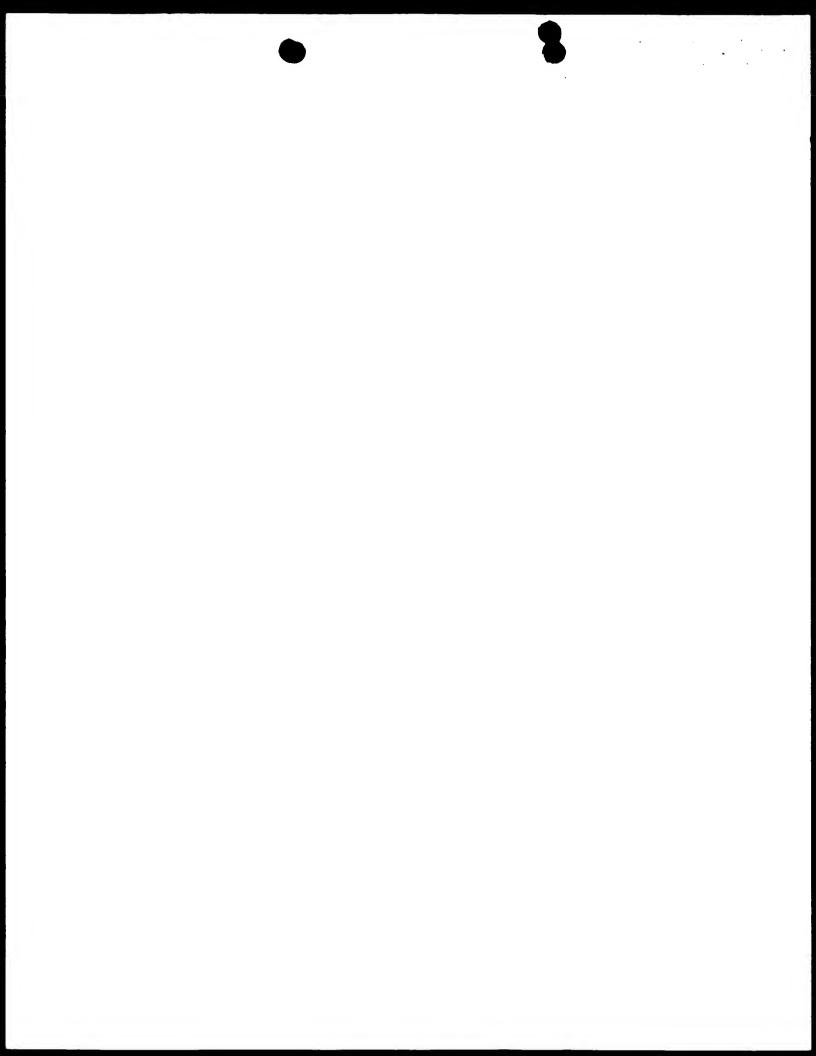
US-A-5, 483, 001 (D2) describes a composition comprising a polymer containing an epoxy function and a copolymer containing an anhydride group. These two groups are capable of reacting, this reaction being able to be accelerated by an accelerator component (col. 1, lines 47-65). The two copolymers forming the composition having [sic] an MFI between 1 and 50 dg/min (col. 2, lines 49-56).

Therefore the object of the invention is foreseen by D2.

In the case where the object mentioned above is considered as novel with respect to D2, the object of Claim 1 does not involve any inventive activity (seeing the arguments described above).

The object of Claim 7 is not inventive according to the provisions of article 33(3) PCT. D1 describes the molding of a composition for forming samples (col. 8, lines 9-10). The difference between D1 and the object of Claim 7 is that the production of an object is [sic; takes] place by "slush molding".

The use of a method of production of an object by "slush molding" instead of simple molding does not however involve inventive activity.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT – SEPARATE SHEET

International File No.: PCT/FR00/02441

The description does not contain reference to D1 and D2.

Concerning VIII

Claim 1 does not clearly specify all the essential characteristics that are necessary with the definition of the invention.

The composition defined in Claim 1 may comprise a polyolefin (A) and a product (B) with the function of crosslinking (A). It is credible that a very low amount, e.g., 0.1%, may be capable of fulfilling the desired function.

The ratio of the quantity of A to B has not been specified.

The polyolefin (A) contains an anhydride and/or an epoxy function with the function of being crosslinked with product (B). It does not seem credible that a very small amount, e.g., 0.1% of this function is sufficient to fulfill the desired function.

The amount of this anhydride and/or epoxy function in the polyolefin (A) has not been specified.

The function of product (B) has not been explained. Does this product only have the function of crosslinking or is there another function apart from this?

